

NEUE METALLORGANYLE
DES URANS AUF DER GRUNDLAGE DES
TRIS-(PENTAHAPTO-CYCLOPENTADIENYL)-
URAN(IV)-SYSTEMS

von
Günter Richard Sienel
aus Groß-Waltersdorf

1976 # 228



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0027

NEUE METALLORGANYLE
DES URANS AUF DER GRUNDLAGE DES
TRIS-(PENTAHAPTO-CYCLOPENTADIENYL)-
URAN(IV)-SYSTEMS



Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Günter Richard Sienel
aus Groß-Waltersdorf

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1976

Vorsitzender der

Promotionskommission : Universitätsprofessor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter : Universitätsprofessor Dr. R. D. Fischer

Zweitberichterstatter : Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. R.D. Fischer
ausgeführt

Herrn Professor Dr. R.D. Fischer
schulde ich großen Dank für mannigfache Förderung
und Unterstützung

Meinen herzlichen Dank möchte ich an dieser Stelle folgenden Herren
für ihre Messungen aussprechen:

Prof. Dr. B. Kanellakopulos	:	Suszeptibilität
Dr. F. Dickert	:	^{13}C -NMR
Dipl.-Chem. A. Spiegl	:	^1H -NMR
Dr. P. Merbach	:	Massenspektren
Dipl.-Chem. G. Rosenbauer	:	Raman- und magnetische Messungen

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. <u>ALLGEMEINER TEIL</u>	
Einleitung und Zielsetzung	1
I. Das Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckeat	4
1. Darstellung und Eigenschaften	5
2. Diskussion der Infrarot- und Ramanspektren	6
3. Die optischen (NIR/VIS-) Spektren	8
4. Das ^1H -NMR-Spektrum und seine Temperaturabhängigkeit	11
5. Das Massenspektrum bei 400°C	12
6. Strukturvorstellung	14
II. Tris-(methylcyclopentadienyl)-uran(IV)-thiocyanato-Komplexe	16
1. Darstellung und allgemeine Eigenschaften	17
2. Spektroskopisches Verhalten der Komplexe innerhalb der Klasse $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$	20
2.1. Die ^1H -NMR-Spektren der Produkte I-IV	20
2.2. Die optischen und Schwingungs-Spektren	28
2.3. Das Massenspektrum von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{SCN})$	33
3. Reaktionsablauf, Bindungs- und mögliche Strukturverhältnisse	37
III. Polymere Tricyanmethanid-Komplexe von Uran(IV) und Thorium(IV)	41
1. Darstellungen und allgemeine Eigenschaften von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$	42
2. Spezielle Eigenschaften	45
2.1. Magnetische Suszeptibilität	45
2.2. Die Elektronenanregungsspektren im NIR/VIS-Bereich	46
2.3. Die Infrarot- und Ramanspektren	51

2.3.1. Die IR-Spektren zwischen 4000 und 400 cm ⁻¹	51
2.3.2. Das Ramanspektrum von (C ₅ H ₅) ₃ U[C(CN) ₃] zwischen 4000 und 400 cm ⁻¹	55
2.3.3. IR- und Raman-Absorptionen im Bereich der Skelett- und Gitterschwingungen	57
2.4. Die NMR-Spektren	59
3. Struktur- und Bindungsverhältnisse	62
4. Zur Existenzfähigkeit eines { Cp ₃ U[C(CN) ₃] ₂ } ⁻ - Anionkomplexes	65
5. Umsetzungen von K[C(CN) ₃] mit UCl ₄ als Ausgangs- verbindung	65
IV. Polymere metallorganische Tetracyanometallat-Komplexe des Uran(IV)	68
1. Darstellungen und Eigenschaften von Komplexen des Typs [(C ₅ H ₅) ₃ U] ₂ [M(CN) ₄] mit M = Ni und Pt	68
2. Magnetische Eigenschaften	69
3. Die Infrarot- und Ramanspektren	70
4. Die Elektronenanregungsspektren im NIR/VIS-Bereich	73
5. Strukturvorstellung	75
V. Metallorganische Hexacyanoferrat-Systeme des Uran(IV)	77
1. Darstellung und Eigenschaften	77
2. Diskussion der Meßergebnisse	78
VI. Carbonylmetallat-Systeme des Uran(IV)	82
1. Reaktion von (C ₅ H ₅) ₃ UCl mit NaMn(CO) ₅ in Wasser	83
2. Umsetzung von Cp ₃ UCl (Cp = C ₅ H ₅ bzw. C ₅ H ₄ CH ₃) mit Na[Mn(CO) ₅] und Tl[Co(CO) ₄] in organischen Lösungsmitteln	86
3. Zur Existenz der Komplexe U[Mn(CO) ₅] ₄ und U[Co(CO) ₄] ₄	88

VII. Tris-(cyclopentadienyl)-uran (IV) -Systeme mit rein organischen Liganden	92
1. Reaktion von $(C_5H_5)_3UCl$ mit K_2COT	92
2. Tris-(methylcyclopentadienyl)-uran (IV)-n-butyl	99
2.1. Darstellung und Eigenschaften	99
2.2. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	100
2.3. Die Schwingungs- und Elektronenanregungsspektren	105
2.4. Bindung und Struktur	107
2.5. Das Massenspektrum	108

B. SPEZIELLER TEIL

I. Vergleichende Betrachtung der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen des Typs Cp_3UX ($Cp = C_5H_4CH_3$ und C_5H_5)	110
1. Darstellung und Eigenschaften der diamagnetischen Bezugssubstanzen	110
2. Spektroskopische Eigenschaften von $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$	111
3. Zur Temperaturabhängigkeit der isotropen 1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen	113
4. Die ^{13}C -NMR-Spektren ohne Rausch-Entkopplung	122
II. Massenspektroskopische Befunde über $(C_5H_4CH_3)_3MX$ -komplexe ($M = U, Th$)	124
III. Vergleichender Überblick und versuchte Einpassung der dargestellten Komplexe in die Klasse der Cp_3UX -Verbindungen	128

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik und analytische Einrichtungen	130
I. Darstellung der Ausgangsverbindungen	131

II.	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen $(C_5H_5)_3U[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$, $(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$, $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$ und $[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$ in wäßrigem Medium	132
III.	Spezielle Darstellungsweisen	133
	1. Darstellung der Komplexe $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$, $(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$ und $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$ in polaren organischen Medien	133
	2. Darstellung von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ und seinen Folgeprodukten	136
	3. Darstellung von $(C_5H_4CH_3)_3U(n-C_4H_9)$	137
	4. Darstellung von $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$	138
	5. Darstellung der Verbindungen $U[C(CN)_3]Cl_3 \cdot THF$ und $U[C(CN)_3]_2Cl_2 \cdot THF$	139
IV.	Reaktionen von $(C_5H_5)_3UCl$ bzw. $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit	
	1. $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ und $Na[Mn(CO)_5]$ in Wasser	140
	2. $Na[Mn(CO)_5]$, $Tl[Co(CO)_4]$ und K_2COT in organischen Lösungsmitteln	141
V.	Umsetzungen von UCl_4 mit $Na[Mn(CO)_5]$ und $Tl[Co(CO)_4]$	143
D.	<u>ANHANG</u>	145
E.	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	146
F.	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	150

A. ALLGEMEINER TEIL

Einleitung und Zielsetzung

Von den gegenwärtig bekannten metallorganischen Verbindungen der Actinoidenelemente ¹⁻⁶⁾ bilden die Triscyclopentadienyl - Komplexe des vierwertigen Urans neben der Gruppe der Bis-Cyclooctatetraenyl-Metall-Sandwich - Verbindungen die umfangreichste Verbindungsklasse. Zu dieser Klasse zählen auch analoge Verbindungen mit kondensierten und substituierten carbocyclischen Ringsystemen, wie die Indenyl- bzw. Benzyl- und Methylcyclopentadienyl-Komplexe.

Seit REYNOLDS und WILKINSON im Jahre 1956 den ersten Vertreter der Verbindungsklasse $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$, das $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ ⁷⁾ dargestellt haben, wurde der Ligand X auf vielfache Art und Weise variiert. X umfaßt heute Halogenide, Pseudohalogenide, Alkoxide, Tetrahydroboranate und organische Liganden wie Alkyl, Aryl, Allyl und Alkynyl.

Röntgenographische Untersuchungen an verschiedenen Komplexen mit $\text{X} = \text{Cl}$ ⁸⁾, F ⁹⁾, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁰⁾, $-\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2$ ¹¹⁾, $-\text{CH}_2\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ¹²⁾ und $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ¹²⁾ sowie an der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{UCl}$ ¹³⁾ haben gezeigt, daß alle diese Komplexe dem Strukturtyp (a) der Abbildung 1 angehören. Die quasi-tetraedrische Struktur des Tetrakis-pentahapto-cyclopentadienyl-uran (IV)- Komplexes ¹⁴⁾ sowie auch das IR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesene Vorliegen dreier $\text{U}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ -Brückenbindungen im Fall von $\text{X} = \text{BH}_4$ ¹⁵⁾ lassen allerdings vermuten, daß das Zentralion im Fall einer reinen $\text{U-X-}\sigma$ -Bindung koordinativ noch nicht erschöpfend abgesättigt wird.

Sterische Überlegungen an einem $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Modell ¹⁶⁾ auf der Grundlage der vorliegenden Strukturdaten lassen erwarten, daß dem Bedürfnis des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}$ -Fragments nach einer Erweiterung seiner Ligandensphäre möglicherweise auch durch ein Umschwenken der drei Ringnormalen aus

ihrer üblichen trigonal-pyramidalen in die trigonal-ebene Anordnung (begleitet von einer Abnahme des M_1UX -Winkels von ca. 100° 8-12) nach 90°) Rechnung getragen werden könnte. Hierbei sollten sich in trans-Position auf der dreizähligen Hauptachse des $(C_5H_5)_3U$ -Systems zwei äquivalente Koordinationsstellen ausbilden. Die Abbildungen 1 a-c sollen diese Überlegungen veranschaulichen.

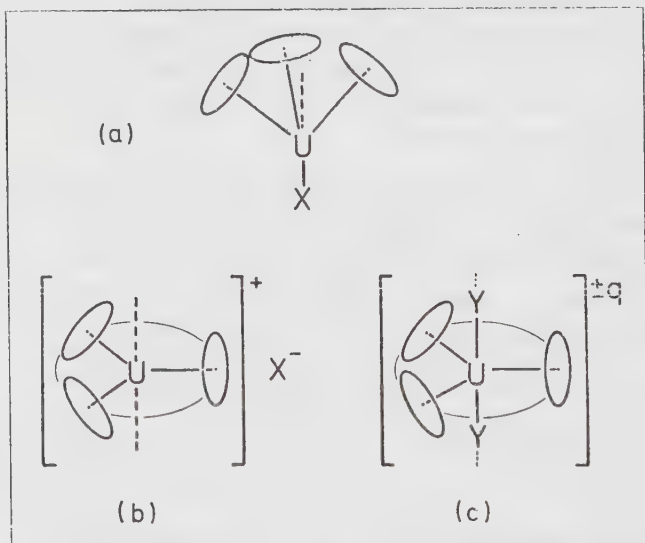


Abb. 1 : Mögliche Grundstrukturtypen der Verbindungsklasse $(\eta^5-C_5H_5)_3UX$ (die pentahapto-gebundenen Fünfringe sind durch Ellipsen symbolisiert).

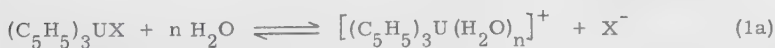
Grenzfall (a) zeigt den zur Zeit einzigen röntgenographisch abgesicherten Typ mit trigonal-pyramidal angeordneten Ringnormalen (C_{3v} -Symmetrie).

Grenzfall (b) gibt eine denkbare Struktur mit Salzcharakter wieder, deren Ringnormalen trigonal-planar zueinander angeordnet sind (D_{3h} -Symmetrie).

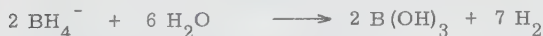
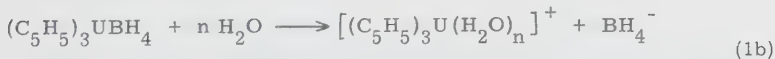
Grenzfall (c) stellt den gleichen Typus wie unter (b) beschrieben dar, dessen axiale Koordinationsstellen jedoch von zwei gleichen oder verschiedenen Liganden besetzt sind. Je nach Art und Ladung dieser beiden Liganden kann es sich um neutrale oder um geladene Komplexe handeln. In speziellen Fällen könnten die beiden axialen Liganden einzelne Cp_3U -Einheiten zu Oligomeren bzw. Polymeren miteinander verknüpfen.

REYNOLDS und WILKINSON haben erstmals beobachtet, daß sich der Komplex $(C_5H_5)_3UCl$ in wenig bis mäßig polaren organischen Medien stets mit bräunlich-roter, in reinem, stickstoffgesättigtem Wasser jedoch mit tiefgrüner Farbe löst⁷⁾. Heute weiß man, daß zahlreiche Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-Komplexe beim Auflösen in stickstoffgesättigtem Wasser gemäß den Gleichungen (1a) und (1b) dissoziieren:

Reversible Hydrolyse: $X = Cl, Br, J$.



Irreversible Hydrolyse: $X = BH_4$.



Die grüne Farbe der wäßrigen Lösungen sowie signifikante Veränderungen im Absorptionsspektrum zwischen 25 000 und 12 500 cm^{-1} veranlaßten MOFFIT⁷⁾ dem vermutlich hydratisierten " $[(\pi-C_5H_5)_3U]^+$ -Kation" Pseudo- D_{3h} -Symmetrie zuzuschreiben. Die bereits genannten Autoren

berichten weiterhin, daß aus diesen grünen Lösungen bei Zugabe von bestimmten großvolumigen und komplexen Anionen Niederschläge ausfallen.

Mit dieser kurzen Mitteilung wurden die ersten und bisher einzigen Hinweise gegeben, daß innerhalb der Verbindungsklasse $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ möglicherweise auch noch andere Strukturtypen auftreten könnten.

Die vorliegende Arbeit soll nun mit einer gezielten Auswahl von geeigneten Ligandensystemen X Synthesen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Komplexen erkunden, die den noch nicht beschriebenen Strukturtypen (b) bzw. (c) angehören. Gleichzeitig sollen damit Aussagen über

- 1) eine Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komplexe beim Übergang von (a) nach (b) bzw. (c),
- 2) die Häufigkeit des Vorkommens der drei Strukturtypen innerhalb der Klasse $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ und
- 3) den Bildungsmechanismus der Strukturen (b) und (c) und daraus resultierende Übergangszustände zwischen (a), (b) und (c)

getroffen werden.

I. Das Tris-(cyclopentadienyl)-uran (IV)-reineckeat

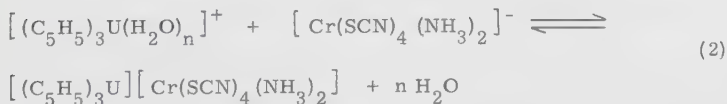
Im einzelnen haben REYNOLDS und WILKINSON das durch Dissoziation von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ in Wasser entstehende Tris-(cyclopentadienyl)-uran (IV)-aquokation durch Zugabe wäßriger Lösungen von $\text{Na}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, KJ_3 , Reinecke-Salz und Hexachloroplatinsäure gefällt ⁷⁾.

Von den Fällungsprodukten, die unserem Problem nahekommen und even-

tuell dem Strukturtyp (b) angehören, sind lediglich die Farbe des mit $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ionen gefällten Produktes und die Metallanalysen des Reineckeat-Komplexes beschrieben worden⁷⁾. Im Hinblick auf die Vielzahl der bereits beschriebenen Reineckeate von kationischen Aromatenkomplexen, als deren prominenteste Vertreter die Verbindungen $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{17)}$ und $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{18)}$ von FISCHER et al. erwähnt seien, und angesichts der Hinweise von REYNOLDS und WILKINSON, haben wir als Fällungsanion für das $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]^+$ -Kation das Reineckeat gewählt.

1. Darstellung und Eigenschaften

Tropft man gemäß Gleichung (2) eine frisch bereitete, wäßrige Lösung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ ($\text{pH} \sim 5$) zu einer wäßrigen $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ -Lösung, so verfärbt sich die rubinrote Farbe des Reinecke-Salzes nach Braun, und es fällt nach kurzer Zeit ein ebenso gefärbter Niederschlag aus.



Dieser wird auf einer Fritte von der braunen Lösung abgetrennt und rasch mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man ein polykristallines, braunes Produkt, dessen Elementaranalyse und IR-Spektrum auf ein Wasseraddukt mit $2 \text{H}_2\text{O}$ hinweisen. Schärferes Trocknen ($40^\circ\text{C}/12 \text{Std.}$) im Hochvakuum liefert schließlich vollkommen wasserfreies $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$. (REYNOLDS und WILKINSON teilen mit, daß sie nach "längerem Trocknen" einen Komplex mit der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erhalten haben, machen aber

keine weiteren Angaben dazu.)

Die äußerst oxidationsempfindliche Verbindung löst sich in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton und Äther mit brauner Farbe (2 - 4 mg/ml), in unpolaren Medien ist sie praktisch unlöslich. In Wasser löst sich der Komplex mäßig unter Rotfärbung. $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ zeigt keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich spontan bei 150°C unter Normaldruck (bei 10^{-3} Torr⁺ bereits bei 90°C).

2. Diskussion der Infrarot- und Ramanspektren

Das Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckeat zeigt im Bereich von 4000 - 80 cm^{-1} ein relativ einfaches IR-Spektrum mit mehreren sehr intensitätsstarken Banden.

Für die η^5 -koordinierten Cyclopentadienylringe treten folgende charakteristische Absorptionsbanden auf:

C-H-Valenzschwingungen (ν_{C-H}) bei 3160 (schw) und 2930 (sschw),

"Ring-Skelettschwingungen" (ω_{C-C}) bei 1440 (m),

C-H-Deformationsschwingungen (δ_{C-H}) bei 1015 (st) und

C-H-Deformationsschwingungen (γ_{C-H}) bei 802-810 (sst) cm^{-1} .

(sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sh = Schulter, br = breit)

Den an das Chrom(III)-Ion gebundenen SCN- und NH_3 -Liganden sind die nachfolgenden Schwingungen zuzuordnen¹⁹⁾:

+) In SI -Einheiten: 10^{-3} Torr = $133,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.

C-N-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{C-N}}$): 2135 (st) und 2080 (sst);

C-S-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{C-S}}$) für die M-NCS-Gruppe: 802-810 (sst);

C-S-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{C-S}}$) für die M-SCN-Gruppe: 680-692 (st);

N-C-S-Deformationsschwingungen (δ_{NCS}) für die M-NCS-Gruppe:
493 (m) und 480 (schw);

N-H-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{N-H}}$): 3320 (m) und 3248 (m);

N-H-Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{entartet N-H}}$): 1600 (m);

N-H-Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{symmetrisch N-H}}$): 1256 (st);

N-H-"Schaukel"schwingung ($\rho_{\text{N-H}}$): 802-810 (sst);

M-N-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{M-N}}$): 493 (m).

Die unterhalb 400 cm^{-1} ("FIR-Bereich") erscheinenden Banden bei 355 (sst), 254 (sst) und 184 cm^{-1} (sst) sind diskreten Metall-Ligand-Skelettschwingungen bzw. reinen Gitterschwingungen zuzuschreiben.

Der wasserhaltige Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt erwartungsgemäß einige zusätzliche Absorptionen bei 3560 (m), 3445 (m), 1665 (m), 1645 (m), 1130 (sschw), 602 (schw) und 620 cm^{-1} (schw). Interessant ist, daß in Gegenwart von Wasser die starke Bande bei 1256 cm^{-1} in ein vollkommen symmetrisches Dublett bei 1252 (st) und 1264 cm^{-1} (st) aufspaltet.

Seit längerer Zeit sind die Bindungsverhältnisse im Reineckeat-Anion bekannt. Die Bindung der Thiocyanat-Liganden an das Chrom(III)-Ion erfolgt über die N-Atome²⁰⁾ und ist eindeutig aus Absorptionen bei 830 und 469 cm^{-1} ersichtlich¹⁹⁾. Demgegenüber zeigt die Lage der ν_{CN} -Frequenzen das Vorliegen von M-NCS- oder M-SCN-gebundenen Komplexen an^{21, 22)}.

Im Fall des Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckeats fallen im Fre-

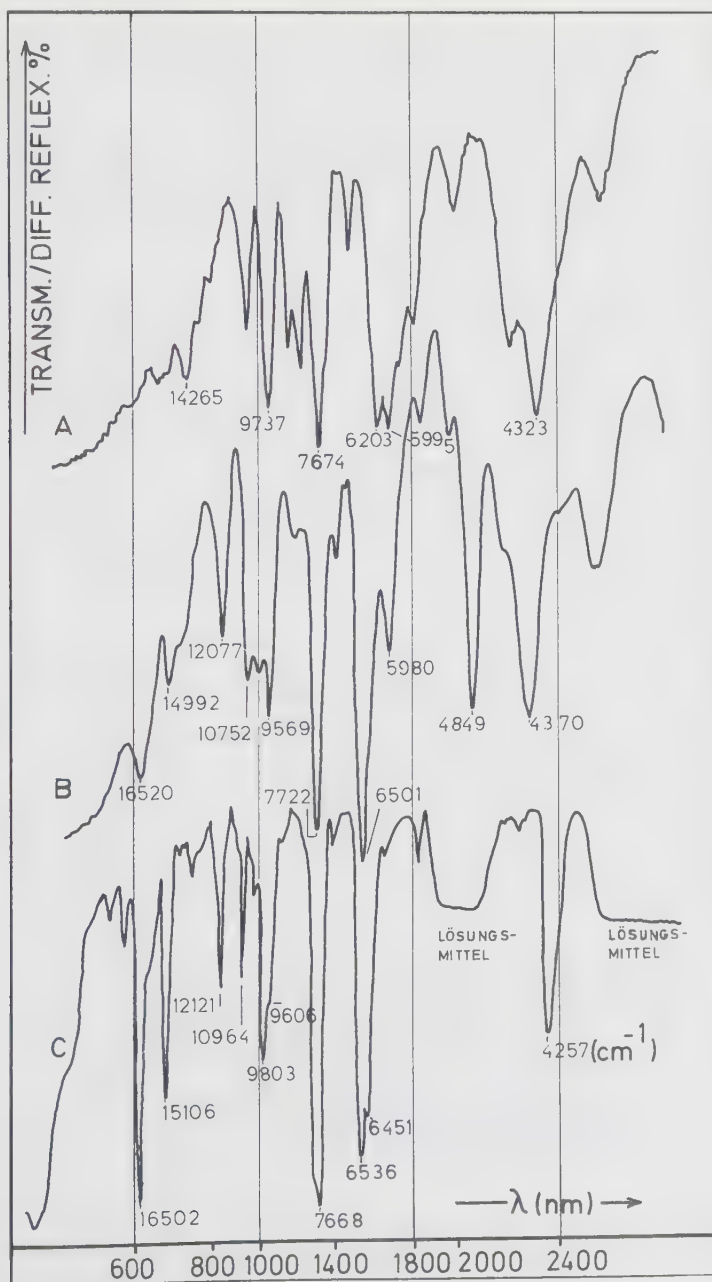
quenzbereich bei $802\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ drei artverschiedene Schwingungen zusammen: ν_{CS} , δ_{NH} und ν_{CH} . Dieses Verhalten äußert sich in einem starken Intensitätsanstieg dieser Bande. Entgegen den Erwartungen ist ein entsprechender Intensitätsanstieg im ν_{CS} - und δ_{NCS} -Absorptionsbereich, der für M-SCN-Gruppen charakteristisch ist, nicht zu beobachten, so daß hieraus nicht ohne weiteres auf eine U-SCN-Co-Verknüpfung geschlossen werden kann. Wohl aber zeigt sich eine deutliche Verschiebung der breiten ν_{CN} -Gruppenfrequenzen zu höheren Wellenzahlen vom Reinecke-Salz (2050 und 2120) zum $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}$ -Komplex (2080 und 2135) hin.

Nach MITCHELL²²⁾, NAKAMOTO^{19, 21)} und GOODWIN²³⁾ ergäbe sich aus dieser hypsochromen Verschiebung eine "zusätzliche Wechselwirkung der SCN-Liganden mit dem äußeren Kation". Es ist denkbar, daß es sich hierbei analog zu $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ^{21, 22)} und " $\text{NO}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ " = $[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{NCSNO})(\text{NH}_3)_2]$ ²⁴⁾ um die Absorptionen von sowohl endständig freien, nur an Chrom gebundenen Thio-cyanat- als auch SCN-Brücken-Liganden handelt, welche zusätzlich über den Schwefel ans Uranatom gebunden sind.

Das im geschlossenen Glasrohr vermessene wasserfreie, braune $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]$ -Reineckeat läßt im Ramanspektrum im IR-Koordinationsbereich drei schwache Absorptionen bei 2180, 2220 und 2336 cm^{-1} erkennen. Die Schwingung bei 2336 cm^{-1} kann nicht mehr unmittelbar dem C-N-Valenzschwingungsbereich zugeordnet werden.

3. Die optischen (NIR/VIS-) Spektren

Im "nahen" Infrarot- sowie im sichtbaren Spektralbereich (= "NIR/VIS-Bereich", ca. $4000\text{ und }20000\text{ cm}^{-1}$) erscheinen außer den Kombinations- bzw. Obertönen einiger reiner Schwingungsübergänge (unterhalb 7000 cm^{-1})²⁵⁾ zahlreiche bemerkenswert scharfe Absorptionen, die



sämtlich 5f - 5f -Ligandenfeld-Übergängen des Zentralions Uran(IV) mit der Grundkonfiguration $[Rn]5f^2$ zuzuschreiben sind.

Abbildung 2 zeigt die optischen Spektren von polykristallinen Proben der Komplexe $(C_5H_5)_3UCl$ und $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ im Bereich von 450 bis 2800 nm, sowie das Transmissionsspektrum des in D_2O gelösten Aquokations.

Das Spektrum von $(C_5H_5)_3UCl$ darf als Prototyp für eine kovalente Verbindung mit trigonal-pyramidaler Anordnung der C_5H_5 -Ringachsen angesehen werden. Das andersartige Spektrum des Aquokations gilt als Prototyp einer Verbindung mit trigonal-planarer Form der C_5H_5 -Ringachsen^{7, 26}.

Es zeigt sich, daß im Fall des Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckats eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des $[(C_5H_5)_3U]^+$ -Aquokations vorherrscht, während das des $(C_5H_5)_3UCl$ ein deutlich anderes Erscheinungsbild abgibt.

Das in D_2O in Transmission vermessene Spektrum des $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ -Komplexes zeigt trotz schlechter Löslichkeit Andeutungen für die Ausbildung des $[(C_5H_5)_3U]^+$ -Aquokomplexes. In THF hingegen beobachtet man ein vollkommen neuartiges Spektrum, dessen vier intensivste f-f-Übergänge bei 1610 (6211 cm^{-1}), 1316 (7598), 1142 (8756) und 1038 (9633) nm liegen. Dieses Erscheinungsbild ließe sich hinsichtlich Abbildung 2 als Übergang der Form A nach B bzw. C deuten.

Abb. 2 : Optische Spektren von $(C_5H_5)_3UCl$ (A), $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (B) { Remissions-spektren } und $[(C_5H_5)_3U(H_2O)_n]^+$ (C) in D_2O . Die Lagen diskreter Absorptionen sind im Bild in cm^{-1} angegeben.

4. Das ^1H -NMR-Spektrum und seine Temperaturabhängigkeit

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen temperaturabhängigen NMR-Daten des wasserfreien $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]$ -Reineckeats in THF-d_8 zwischen $+60$ und -40°C beziehen sich auf die zwei erwarteten Signale des Lösungsmittels sowie des beigefügten Standards TMS und ein relativ intensives Signal, welches auf Grund seiner paramagnetischen Verschiebungen den Ringprotonen zugeordnet werden muß. Für die NH_3 -Protonen ist trotz größtmöglicher Verstärkung der Amplitude und Einstrahlung des NMR-Gerätes kein Signal zu erhalten.

Temp. [K]	Δ^{iso} [ppm] ⁺⁾ Ringprotonen	Halbwertsbreite [Hz]		
		Ringpr.	t. THF	h. THF
333	7,96	17	12	10
323	8,06			
313	8,26	20	15	11
303	8,27			
299	8,29	21	18	12
273	8,87	27	27	14
253	9,27	39	51	30
233	9,57	55	75	39
213	9,97	90	-	-
193	10,17	129	-	-

Tab. 1 : ^1H -NMR-Verschiebungen (in ppm) des $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]$ -Reineckeats. Lösungsmittel: THF-d_8 ; interner Standard: TMS; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$ (siehe B/I/2) . Die Halbwertsbreiten des paramagnetischen Signals sowie der beiden THF-Signale werden in Hertz wiedergegeben. Die Abkürzungen t. und h. bezeichnen die Lage bei tiefen bzw. hohem Feld.

+) Bezüglich der Definition der isotropen Verschiebung (Δ^{iso}) siehe S. 113.

Bei Änderung der Temperatur unterhalb von 300 K nimmt die Halbwertsbreite der paramagnetischen Verschiebung stark zu. Ähnliche Verbreiterungen treten auch für die Signale des Lösungsmittels THF und das des beigefügten Standards TMS auf. Unterhalb von 273 K kann man von einem "Ineinanderfließen" der beiden THF- und des TMS-Signals sprechen. Bei 213 K ist für THF und TMS nur noch ein breites Signal vorhanden. Ab 193 K ist eine beginnende Überlagerung mit dem paramagnetischen Signal zu erkennen.

Im Vergleich mit anderen $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen ist dieses Verhalten ungewöhnlich und deutet auf eine Wechselwirkung der drei ungepaarten 3d-Elektronen des Chrom(III) mit den ungepaarten $5f^2$ -Elektronen des Uran(IV) hin. Die Verbreiterung aller Signale mit abnehmender Temperatur hat ihre Ursache in der Wirkungsweise des anionischen Chrom(III)-Komplexes als "Relaxationsreagens" (wichtigster Vertreter: Chromacetylacetonat).

5. Das Massenspektrum bei 400°C

Obwohl aus präparativer Sicht $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ im Hochvakuum nicht flüchtig ist, konnte ab 400°C ein "Massenspektrum" erhalten werden, dessen uranhaltigen Fragmente in Tabelle 2 angeführt sind.

Es ist anzunehmen, daß die hier beobachteten Massenpeaks sämtlich einem bzw. mehreren Pyrolyseprodukten des ursprünglichen Komplexes zuzuschreiben sind. Es ist daher nicht sinnvoll, ein Fragmentierungsschema herauszulesen. Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß sich beim Zerfall des $[(C_5H_5)_3U]$ -Reineckats im Massenspektrometer bevorzugt ein Komplex der Zusammensetzung $(C_5H_5)_3U[SCN]$ bildet. Das Auftreten der Molekülionen $(C_5H_5)US^+$ (rel. Int. 100), $C_3H_3US^+$ (40) und US^+ (35) mit relativ hohen Intensitäten lassen außerdem den Schluß

Ion	m/e	rel. Int.
$(C_5H_5)_3U(SCN)^+$	491	70
$(C_5H_5)_3U^+$	433	10
$(C_5H_5)_2U(SCN)^+$	426	44
$UCr(SCN)_2^+$	406	15
$(C_5H_5)UCr(CN)(NH_3)^+$	398	60
$(C_5H_5)UCrS^+$	387	55
$(C_5H_5)U(SCN)(CN)^+$	387	55
$(C_5H_5)_2U^+$	368	3
$(C_5H_5)U(SCN)^+$	361	40
$U(SCN)_2^+$	354	30
$(C_5H_5)US^+$	335	100
$(C_5H_5)UN^+$	317	4
$(C_3H_3)US^+$	309	40
$(C_5H_5)U^+$	303	10
$Cr(SCN)_4(NH_3)^+$	301	75
$U(SCN)^+$	296	47
UCr^+	290	5
US^+	270	35
$U(CN)^+$	264	25
U^+	238	5

Tab. 2 : Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$; aufgenommen bei $400^\circ C$, 10^{-5} Torr und 70 eV.

zu, daß hier der Thiocyanat-Ligand über das Schwefelatom ans Uran gebunden ist. Die Fragmente $(C_5H_5)UN^+$ (4) und $U(NC)^+$ (25), die für einen U-N-gebundenen Komplex sprechen, fallen nicht ins Gewicht.

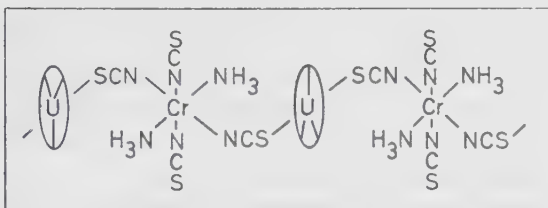
Dieser Befund ist unmittelbar verständlich und stimmt mit den infrarotspektroskopischen Untersuchungen in Abschnitt I/2 überein. Im polymer gebauten $[(C_5H_5)_3U]$ -Reineckeat können nur die Schwefelatome mit dem Uranatom in Wechselwirkung treten.

6. Strukturvorstellung

Chemische und physikalische Eigenschaften zeigen, daß das seit 1956 bekannte, aber noch nicht näher beschriebene Fällungsprodukt des $[(C_5H_5)_3U]^+$ -Kations mit Reinecke-Salz in Wasser als wasserfreier Festkörper polymeren Bau aufweisen dürfte. Das optische Spektrum, in Remission gemessen, weist zudem darauf hin, daß die drei Ringnormalen der η^5 -gebundenen Cyclopentadienylringe trigonal-ebene Anordnung besitzen. Diese bisher noch nicht beobachtete Koordination am Uranatom innerhalb der Verbindungsklasse $(C_5H_5)_3UX$ ist nur dann zu verstehen, wenn festes $[(C_5H_5)_3U][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ eine Struktur besitzt, wie sie in Abbildung 1c beschrieben ist. (Für in THF gelöstes $[(C_5H_5)_3U]$ -Reineckeat gelten diese Aussagen nicht mehr.) Die Befunde des Massenspektrums zeigen letztlich, daß im $[(C_5H_5)_3U]$ -Reineckeat die über den Stickstoff an das Chrom(III)-Ion gebundenen Thiocyanat-Liganden mit dem Uranatom U-S-Brückenbindungen auszubilden vermögen.

Folgende zwei Strukturtypen sind grundsätzlich denkbar:

a) Kettenstruktur ($q = n$):



b) "Ringstruktur" ($q = 4$):

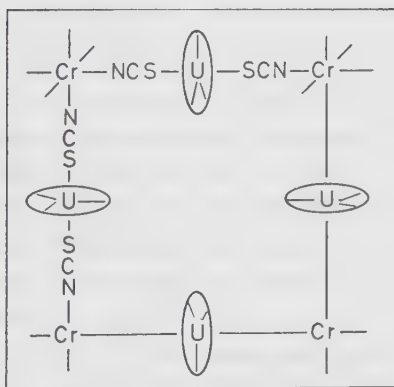


Abb. 3 : Vorschläge zur Struktur des Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckeats. Vgl. hierzu Abb. 1 c.

Beide Strukturtypen lassen - in Übereinstimmung mit dem Experiment - erwarten, daß im Schwingungsspektrum Absorptionen für verbrückende und endständig freie Thiocyanat-Liganden auftreten.

Der wasserhaltige Vorläufer der wasserfreien Verbindung enthält möglicherweise in den Hohlräumen des Polymerengitters H_2O -Moleküle als "Kristallwasser". Denkbar ist allerdings auch, daß insbesondere $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ den seltenen Fall eines komplexen Salzes $[\text{trans-Y}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]^+[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ mit $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ darstellt (vgl. hierzu Abb. 1b).

II. Tris-(methylcyclopentadienyl)-uran (IV)-thiocyanato-Komplexe

Alle bis heute röntgenographisch bzw. IR-schwingungsspektroskopisch näher untersuchten Uran-Thiocyanato-Komplexe enthalten Uran-Stickstoff-Bindungen ²⁷⁾. In dem in Kapitel A/I beschriebenen Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckeat wurde die Ausbildung einer U-SCN-Bindung erstmals auf einem Umweg erzwungen. Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen am $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -System sollen zeigen, mit welchem seiner zwei basischen Zentren der SCN-Ligand "freiwillig" die Koordination an das metallorganische Uransystem eingeht.

Sowohl OCN-, als auch SCN-Komplexe der analytischen Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ wurden bereits von KANELAKOPOULOS durch Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ mit KOCN bzw. KSCN in einem organischen Lösungsmittel dargestellt, jedoch bis heute nicht ausreichend charakterisiert ²⁸⁾. Vor kurzem konnte LANDGRAF zeigen, daß in den in wäßriger Lösung dargestellten Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{OCN})$ und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{OCN})$ die Bindung der Cyanatgruppe an das Uranatom überraschenderweise über das O-Atom erfolgt ²⁹⁾.

Im Fall $X = SCN$ stellte sich die Frage, ob der Thiocyanat-Ligand die relativ "harte" Base Stickstoff, oder das "weichere" Schwefelatom mit der größeren π -Bindungstendenz zur Koordination an das Uran(IV)-Ion bevorzugt. Angesichts der bekannten Vorteile¹⁶⁾, die sich durch Einführung einer Methylgruppe in den Cyclopentadienyl-Liganden ergeben, sind alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an methylsubstituierten Cyclopentadienyl-Komplexen durchgeführt worden.

1. Darstellung und allgemeine Eigenschaften

Eigene Versuche zeigten recht bald, daß die Reaktion von $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit KSCN keineswegs so glatt und eindeutig verläuft, wie auf Grund der - knappen - Aussagen von KANELAKOPULOS²⁸⁾ anzunehmen war.

Setzt man äquimolare Mengen von sublimiertem $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ und KSCN bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran um, so tritt bereits nach kurzer Zeit ein deutlicher Farbumschlag von Rotbraun nach Tiefgrün ein. Man dekantiert und filtriert vorsichtig von den ungelösten Komponenten, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im Hochvakuum. Aus dem trockenen Reaktionsprodukt erhält man durch Extraktion mit n-Pentan ein einheitliches, aus dunkelbraunen Nadeln bestehendes Produkt (I). Die Elementaranalyse, 1H -NMR-, Massen- und Schwingungs-Spektrum lassen keinen Zweifel, daß es sich bei dem mit nur 46 % Ausbeute anfallenden Produkt I um die gewünschte Verbindung $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ handelt.

Extrahiert man den bei der n-Pentan-Extraktion noch auf der Fritte verbliebenen Rückstand weiter mit Diäthyläther, so läßt sich aus der ätherischen Phase schließlich ein gelbgrünes, polykristallines Material isolieren (Produkt II). Im Gegensatz zu Produkt I enthält II neben Thiocyanat noch Kalium und dürfte damit wesentlich polarer als I gebaut sein.

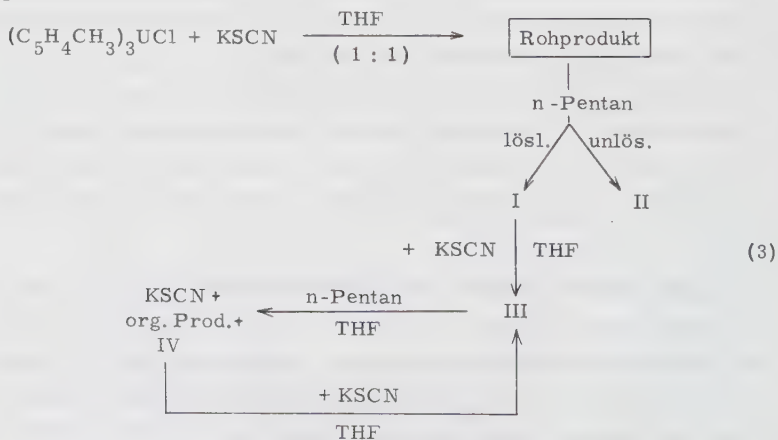
Setzt man Produkt I mit einem Überschuß an KSCN erneut in THF -

Lösung um, so beobachtet man sofort einen Umschlag der ursprünglich braunen Farbe nach Grün. Aus der grünen Lösung erhält man nach dem Waschen mit n-Pentan ein weiteres thiocyanat- und kaliumhaltiges Produkt III.

Aus der THF-Lösung von III lassen sich durch Zusatz von n-Pentan KSCN und ein nicht näher betrachteter organischer Bestandteil ausfällen. Die in Lösung verbliebene metallorganische Komponente scheint auf Grund spektroskopischer Befunde möglicherweise ein Gemisch aus mindestens zwei Verbindungen zu sein. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine kaliumfreie, viskose Masse zurück (Produkt IV). Behandelt man IV in THF erneut mit KSCN, so erhält man eine grüne Lösung, in der sich nur Produkt III nachweisen läßt.

Die erhaltenen Analysenwerte von II und III sind mit den berechneten Modellen von $K[(C_5H_4CH_3)_m U(SCN)_n]$ ($m = 1, 2, 3$; $n = 2, 3, 4$) und ihren THF-Addukten nicht vereinbar.

Ausgehend von der Reaktion von $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit KSCN ergibt sich folgendes Schema:



Die Reaktionsfolge $\text{III} \xrightarrow{\text{+ n-Pentan}} \text{IV} \xrightarrow{\text{+ KSCN}} \text{III}$ läßt sich mehrmals wiederholen.

Analog der Darstellung des Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-reineckeats wurde auch versucht, $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ in wäßrigem Medium darzustellen. Obwohl das reine, in THF gewonnene Produkt I $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ in Wasser völlig unlöslich ist, blieb hier eine quantitative Fällung aus. Erhalten wurden lediglich beige- bis schwach grünfarbene kolloidale Lösungen.

Alle Komplexe erweisen sich in gelöster wie auch in fester Form als äußerst luftempfindlich. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Verbindung	Farbe	Fp.	Subl.pkt.	lösli. in	unlösli. in
$(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$	braun	210	155	org. L.	H ₂ O
II	grün	130 Z	-	p. org. L. H ₂ O	up. org. L.
III	grün	130 Z	-	p. org. L.	up. org. L. H ₂ O
IV	braun			org. L.	H ₂ O
$(C_5H_5)_3U(SCN)$	grün	180 Z	-	nicht beschrieben	
$(C_5H_4CH_3)_3UCl$	braun	223	140	org. L. H ₂ O	

Tab. 3 : Chemische und physikalische Eigenschaften der Komplexe I-IV im Vergleich mit $(C_5H_5)_3U(SCN)$ von KANELAKOPULOS²⁸⁾. Die Angabe der Schmelz- bzw. Sublimationspunkte erfolgt in °C bei 760 bzw. 10⁻³ Torr. +)

(Z = Zersetzungspunkt; p./up. org. L. = polare bzw. unpolare organische Lösungsmittel.)

+) ~ 10⁵ bzw. 133,3 · 10⁻³ Pa.

$(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ weicht besonders farblich vom $(C_5H_5)_3U(SCN)$ ²⁸⁾ und den von LANDGRAF beschriebenen Cyanato-Komplexen ²⁹⁾ ab. Auffallende Ähnlichkeiten zeigen sich dagegen im Vergleich der Farben, der Löslichkeiten in organischen Medien und der Schmelz- und Sublimationspunkte mit denen des $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ ¹⁶⁾.

Am informationsreichsten für die Beschreibung und weitere Identifizierung der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen I - IV sind die 1H -NMR- und die NIR/VIS-Spektren im Bereich der f-f-Ligandenfeldübergänge, sowie die Schwingungsspektren in den ν_{CN^-} , ν_{CS^-} und $\int_{SCN}$ -Absorptionsbereichen.

2. Spektroskopisches Verhalten der Komplexe innerhalb der Klasse $(C_5H_4CH_3)_3UX$

2.1. Die 1H -NMR-Spektren der Produkte I - IV

Auf Grund ihrer guten Löslichkeit in THF lassen sich von allen in Abschnitt II/1 genannten Thiocyanato-Komplexen I - IV gute 1H -NMR-Spektren erhalten. Dabei zeigen die Spektren von I und III stets nur je drei Signale mit den rel. Intensitäten 2 : 2 : 3. Die intensitätsstärkste Linie ist jeweils den Methylprotonen zuzuordnen, während die beiden anderen Signale den zwei nicht äquivalenten Ringprotonen zukommen.

Das Spektrum von I $\equiv (C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ gleicht praktisch völlig den bereits beschriebenen Spektren der homologen Verbindungen $(C_5H_4CH_3)_3UX$ mit $X = F$ ³⁰⁾, Cl ¹⁶⁾, Br ³⁰⁾, BH_4 ¹⁶⁾ und OCN ²⁹⁾. Tabelle 4 bietet eine Übersicht über die 1H -NMR-Signallagen verschiedener $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Komplexe bei Raumtemperatur.

X	Δ^{iso} (ppm) Ringprotonen	Δ^{iso} Methylprotonen
F	+ 0,70	+ 24,79
Cl	- 6,20	+ 25,40
Br	- 2,60	+ 22,30
BH ₄	- 0,51	+ 28,30
OCN	- 8,01	+ 25,19
SCN	- 8,65	+ 23,15

Tab. 4 : ^1H -NMR-Spektren verschiedener $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Komplexe bei Raumtemperatur in THF-d_8 bzw. Toluol- d_8 ; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$ (siehe B/I/2).

Nachstehend sind die auf das "linke" THF-Signal bezogenen Verschiebungen (Werte in ppm) von I, III und IV einander gegenübergestellt. Zwei intensitätsschwache Signale im Spektrum von IV werden dabei nicht berücksichtigt (siehe Abb. 4).

$$\begin{aligned} \Delta \text{H}^1 &: \text{I} (-11,1); \quad \text{III} (+13,9); \quad \text{IV} (-7,0). \\ \Delta \text{CH}_3 &: \text{I} (+7,0); \quad \text{III} (+1,14); \quad \text{IV} (+6,0). \\ \Delta \text{H}^2 &: \text{I} (+20,7); \quad \text{III} (+14,5); \quad \text{IV} (+19,8). \end{aligned}$$

Die vollständigen Raumtemperaturspektren von I - IV werden in idealisierter Form in Abbildung 4 dargestellt. Während die Spektren von I und IV einander recht ähnlich sind, zeigen die von II und III beträchtliche Abweichungen.

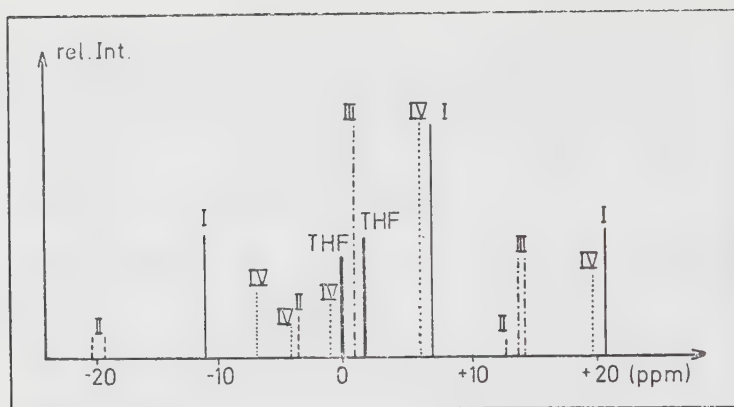


Abb. 4 : Idealisierte zeichnerische Darstellung der ¹H-NMR-Spektren von I-IV, gemessen in THF-d₈.

Abbildung 22 veranschaulicht die Abhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von der Temperatur bei zahlreichen (C₅H₄CH₃)₃UX - Systemen. Die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs im Fall der Verbindung I mit den Ergebnissen anderer Homologer, deutet darauf hin, daß auch (C₅H₄CH₃)₃U(SCN) [I] in Lösung nicht assoziiert vorliegt und die Ringliganden im Thiocyanato-Komplex konformativ ähnlich angeordnet sein dürften wie im entsprechenden Cyanato-Komplex²⁹). Tabelle 5 enthält die dem Kurvenverlauf von (C₅H₄CH₃)₃U(SCN) in Abbildung 22 zugrundeliegenden Meßdaten.

T (K)	Δ^{iso} Ringprotonen (ppm)	Δ^{iso} Methylpr. (ppm)
333	- 6,95 + 20,85	+ 5,38
323	- 7,55 21,85	5,48
313	- 8,15 22,65	5,68
299	- 8,65 23,15	5,78
263	- 11,65 27,85	6,38
253	- 12,55 29,35	6,48
243	- 13,25 30,45	6,48
233	- 13,95 31,65	6,48
223	- 14,75 32,85	6,48
213	- 15,75 34,05	6,48
203	- 18,05 36,85	6,58
193	- 20,55 39,95	6,78
183	- 26,55 42,45	7,28

Tab. 5 : Paramagnetische Verschiebungen der Ring- und Methylprotonen von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{SCN})$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösungsmittel: THF- d_8 ; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum von Produkt II zeigt eine unerwartete Temperaturabhängigkeit (vgl. Tab. 6). Ungewöhnlich sind das Auftreten eines paramagnetischen Signals bei sehr tiefem Feld und das Ausbleiben des Signals bei entsprechend hohem Feld (vgl. mit I und III in Abb. 4) unterhalb von 299 K. Das Verschwinden und Auftauchen eines neuen Signals in anderer Lage, wie es aus Tabelle 6 ersichtlich ist, kennzeichnet mindestens einen dynamischen Vorgang innerhalb des Moleküls von II.

T (K)	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5
323	-14,84	-13,84	+0,26	+12,16 (255 Hz)	
313	-16,34	-15,04	-0,14	+13,66 (150 Hz)	
299	-16,64 (160 Hz)	-15,34	-0,14	+16,66	
283	-19,64	-18,94	-0,84		
273	-21,74	-	-1,34		
263	-23,64	-	-1,54		
243	-24,94	-23,94	-2,74		
233	-27,04	-	-4,34		-1,74
223	-30,14	-	-4,84		-2,84
203	-39,54	-	-6,84		-4,34
183	-	-	-9,04		-6,34

Tab. 6: Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebungen (ppm) von II, gemessen in THF-d₈ und bezogen auf das Signal des Benzol-d₆.

Die Methylprotonen von Produkt III zeigen eine ähnlich schwache paramagnetische Verschiebung und Temperaturabhängigkeit wie diejenigen in $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ [I]. Die zwei Signale der beiden nicht-äquivalenten Ringprotonenpaare liegen im Gegensatz zu I bei allen Temperaturen dicht nebeneinander und haben positive isotrope Verschiebungen. Bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen (284 und 246 K) erhält man sogar nur ein scharfes Singulett. In Abbildung 5 ist die Variation des in THF-d₈ vermessenen Spektrums von III zwischen +50 und -91°C wiedergegeben. Der Abbildung liegen der besseren Übersicht wegen nicht alle zwischen 323 und 183 K vermessenen Spektren zugrunde; die Verschiebungen der temperaturabhängigen Signale können unmittelbar aus Tabelle 7 entnommen werden.

T (K)	$\Delta^{\text{iso}} \text{CH}_3$	$\Delta^{\text{iso}} \text{Ring}$		Signalform von $\Delta^{\text{iso}} \text{Ring}$
323	-0,02	15,85	16,61	Dublett
313	-0,04	16,45	16,79	"
299	-0,08	16,35	16,95	"
284	-0,02	17,30	17,30	Singulett
270	+0,02	17,65	17,75	Dublett
257	+0,17	17,89	17,89	Singulett
246	+0,24	17,99	17,99	"
231	+0,46	17,95	17,95	"
215	+0,78	17,51	17,85	Dublett
196	+1,10	16,35	16,97	"
183	+1,38	14,89	15,73	"

Tab. 7 : Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebungen (in ppm) von III, gemessen in THF-d₈; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$.

Wie aus der ungewöhnlichen Verschiebung der Ringprotonen mit der Temperatur in Abbildung 5 zu ersehen ist, deutet auch das NMR-Verhalten von III auf eine "Dynamik" des betrachteten Komplexes hin. Ähnlich wie im Fall II dürfte es sich bei III um ein konformativ nicht starres System handeln, welches zu bestimmten intra- bzw. intermolekularen Umlagerungen befähigt ist. Angesichts der auffällig geringen Zahl von beobachtbaren Ringprotonensignalen ist hier an Umlagerungen der Art: $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3 \rightleftharpoons \eta^n\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$, sowie an eine Pseudorotation des η^n -koordinierten Ringliganden zu denken. Für beide Phänomene finden sich in der Literatur bereits gut belegte Beispiele^{31,32)}.

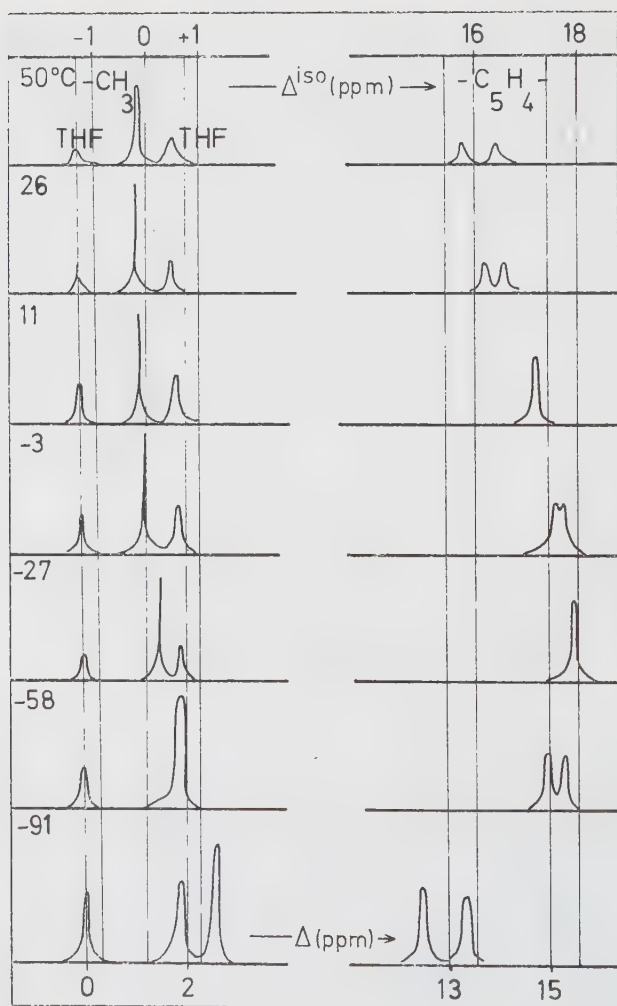
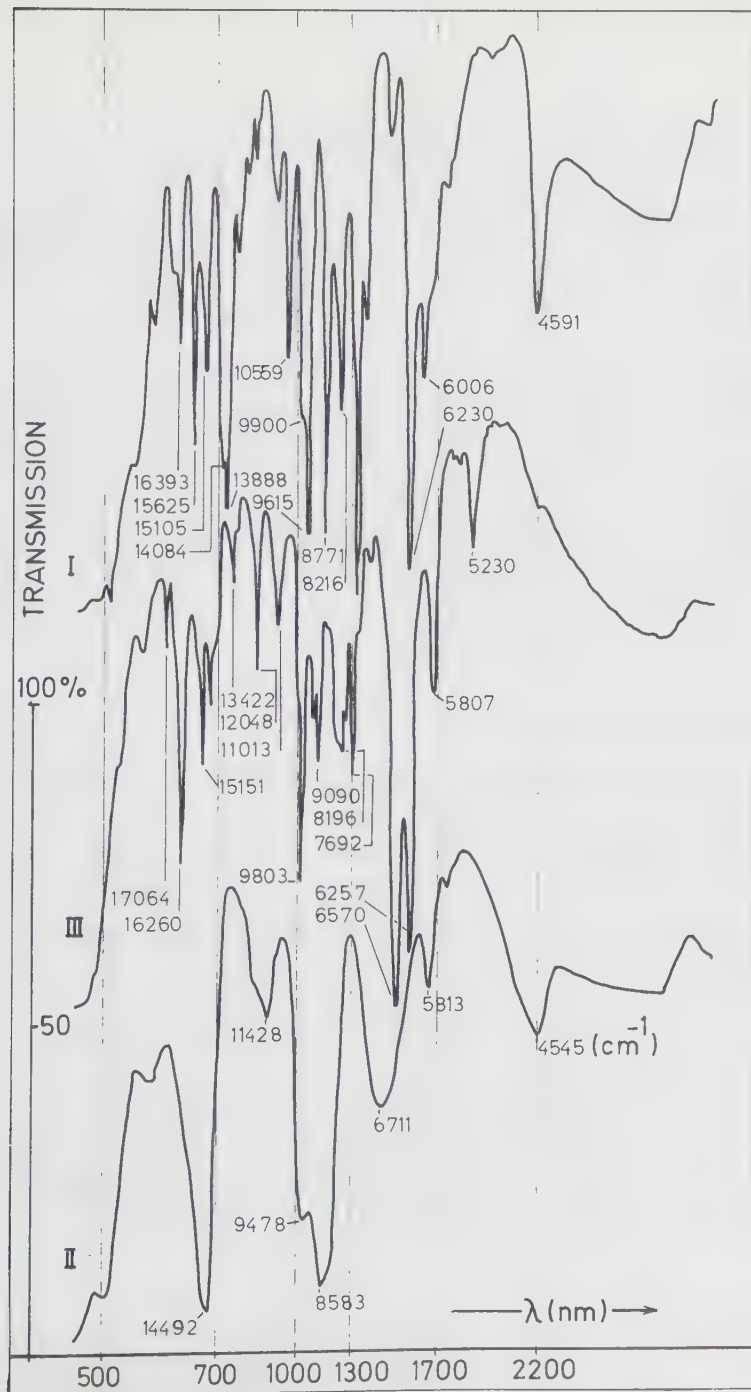


Abb. 5 : ^1H -NMR-Signale von Produkt III im Temperaturbereich von +50 bis -91°C ; Lösungsmittel: THF-d_8 . Unterer Maßstab bezogen auf das "linke" Signal des internen Standards THF-d_8 . Oberer Maßstab: Diamagn. Referenzsystem $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$.



2.2. Die optischen und Schwingungs-Spektren

Die optischen Spektren der Komplexe I und IV sind praktisch identisch und gut mit den Spektren von $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Verbindungen ($X = Cl, Br, BH_4, OCN$) vergleichbar^{30, 33)}. Das Spektrum von III (Abb. 6) zeigt einen andersartigen Aufbau als I und IV und weicht auch vom Spektrum des Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-aquokations (Abb. 2) ab. Man kann deshalb annehmen, daß Komplex III weder in C_{3v} - noch in D_{3h} -Symmetrie zum zentralen Uranion angeordnete Cyclopentadienyl-Ringnormalen enthält. Beim Vorliegen dreier substituierter Cyclopentadienylringe im Komplex wäre ein möglicher Übergangszustand zwischen beiden Konformationen denkbar. Signifikante Abweichungen von den schon bekannten Spektren von $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Systemen weist auch das von II auf. Neuartig ist das Vorliegen von besonders breiten Banden im f-f-Elektronenübergangsbereich (siehe Abb. 6/II).

Die Schwingungsspektren:

Als exemplarisch für monomethylierte, η^5 -koordinierte Cyclopentadienylkomplexe vom Typ $(C_5H_4CH_3)_3UX$ sind in Tabelle 8 die charakteristischen Absorptionsbanden der Ringliganden des Chlorid-¹⁶⁾ und Thiocyanat-Komplexes (Produkt I) wiedergegeben. Die Produkte I, III und IV zeigen - von unterschiedlichen Intensitäten abgesehen - in diesen Bereichen keine wesentlichen Veränderungen. Ebenso wenig sind zwischen I und III Unterschiede feststellbar, aus denen im Fall von III auf η^1 -gebundene Ringliganden geschlossen werden könnte.

Abb. 6 : Die optischen Spektren der Komplexe I, II und III in THF im NIR/VIS-Bereich; Schichtdicke 1 cm; Raumtemperatur; 3,0 - 3,5 und 4,2 mg/ml.

$(C_5H_4CH_3)_3UCl$	$(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)[I]$	Schw. - Typ
3090 m	3110 schw	ν_{C-H}
2960 sh	2970 m	
2920 st	2928 m	
2890 sh		
2860 sh	2865 m	
2730 schw	2750 schw	
1495 sst	1495 m	
1457 st	1455 m	ω_{C-C}
1445 st	1445 m	
1380 sst	1378 m	
1352 m	1352 schw	
1262 m	1265 m	
1245 m	1240 m	
-	1100 m, br	ν_{C-C}
1075 st	1074 schw	
1048 st	1050 m	δ_{C-H}
1030 sst	1032 st	
-	975 schw	
933 sst	930 m	
-	905 m	
810 sh	845 st	γ_{C-H}
790 sst	785 sst, br	

Forts. Tab. 8 von Seite -29-:

$(C_5H_4CH_3)_3UCl$	$(C_5H_4CH_3)_3U(SCN) [I]$	Schw. - Typ
-	757 st, sh, br	
	635 m	
612 m	612 m	
-	485 m	
458 schw	-	
420 schw	400 m	
396 schw	390 m	
385 schw		
372 schw	-	
340 st	340 st	

Tab. 8: Charakteristische Absorptionsbanden der Ringliganden in den Verbindungen $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ ¹⁶⁾ und $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ erhalten an KBr-Preßlingen.

In Tabelle 9 sind die IR-Absorptionen von KSCN, der metallorganischen Thiocyanato-Komplexe I - IV und des metallorganischen Cyanato-Komplexes in den charakteristischen SCN- bzw. OCN- Frequenzbereichen zusammengefaßt.

In der Regel zeigen S-koordinierte Thiocyanato-Komplexe im ν_{CN^-} Bereich Absorptionen mit höheren Wellenzahlen als N-koordinierte Systeme ¹⁹⁾. Die auftretenden CN-Valenzschwingungsbanden der Komplexe I - IV geben keine schlüssigen Hinweise über die Art der Koordination des Liganden an das Metall. Die intensivsten Absorptionen der Produkte I - IV liegen nur geringfügig höher bzw. tiefer als die Hauptabsorptionen des KSCN. Immerhin läßt sich die Ausbildung von SCN-Brückenbindungen ausschließen.

Ein wesentlich besseres Kriterium zur Unterscheidung zwischen N- und S- gebundenen Thiocyanatgruppen bietet die Lage der ν_{CS} - und δ_{SCN} -Schwingungen. Allgemein treten diese Absorptionen in den folgenden Frequenzbereichen auf ^{19, 34, 35}):

M-NCS : ν_{CS} : 780-860 ; δ_{NCS} : 450-490 cm^{-1} .

M-SCN : ν_{CS} : 690-720 ; δ_{SCN} : 400-440 cm^{-1} .

Wegen der beträchtlichen Eigenabsorptionen der Ringliganden (vgl. Tabelle 8) läßt sich nur der Bereich zwischen 690 - 720 cm^{-1} - charakteristisch für ν_{CS} -Frequenzen bei S-Koordination - zu weiteren Aussagen heranziehen. Alle vier Produkte (I-IV) weisen in diesem Bereich mindestens eine sehr intensive bis mittelstarke und zumeist ungewöhnlich breite Bande auf, so daß in allen Fällen auf S-Koordination geschlossen werden kann.

Während RASTOGI und MULTANI ³⁶⁾ an Hand der relativ einfachen Spektren der Komplexe vom Typ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WO}(\text{SCN})_2$ auf Grund von Intensitätsmerkmalen die Bildung beider Isomerenformen nachweisen konnten, sind im vorliegenden Fall keine Anzeichen für das Auftreten von Isothiocyanato-Komplexen zu erkennen.

Die Spektren von I und IV sind einander sehr ähnlich, wenn auch nicht identisch, während die von II und III deutlich andersartig aussehen.

KSCN	$(C_5H_4CH_3)_3USCN$	II	III	IV	$(C_5H_4CH_3)_3UOCN$ 29)	Schw. - Typ
2180 schw 2050 sst	2290 schw 2240 schw 2115 schw 2030 sst	2090 sst	2055 sst 2030 sst	2040 st	2190 sst	ν_{CN}
749 st 695 schw	845 st 785 sst 757 st 690 m	865 m 815 sst 802 sst 700 m 687 m	872 schw 860 schw 848 schw 820 m 790 st 750 m 632 m	868 m 815 sst 804 sst 746 m 705 m 670 schw 620 schw 560 m 540 m	866 schw 841 st 787 sst 628 st, δ_{OCN} 606 m	$\nu_{CS}(M-SCN)$
486 st 471 st	485 m	480 m	482 m 470 m	492 m		$\delta_{SCN}(M-NCS)$
	400 m 390 m	390 st		400 st		$\delta_{SCN}(M-SCN)$

Tab. 9 : Charakteristische Absorptionen des Liganden X (X = SCN, OCN) im ionischen KSCN und in $(C_5H_4CH_3)_3UX$ - Komplexen.

2.3. Das Massenspektrum von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$

Produkt I ist einer der relativ wenigen Komplexe aus der Familie der $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Verbindungen, in deren Massenspektren wichtige Abbaureaktionen von ihren entsprechenden metastabilen Übergängen begleitet werden. Im Fall von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ ist dadurch eine zweifelsfreie Interpretation der Koordination des Thiocyanat-Liganden möglich.

Tabelle 10 gibt eine Übersicht aller auftretenden Fragmente wieder.

Ion	m/e	rel. Int. %
$(C_5H_4CH_3)_3USCN^+$	533	63
$(C_5H_4CH_3)_2C_5H_4USCN^+$	518	4
$(C_5H_4CH_3)_3U^+$	475	3
$(C_5H_4CH_3)_2USCN^+$	454	100
$(C_5H_4CH_3)C_5H_5USCN^+$	440	5
$(C_5H_4CH_3)C_6H_6US^+$	427	26
$(C_5H_4CH_3)_2U^+$	396	6
$(C_5H_4CH_3)C_6H_6U^+$	395	31
$(C_6H_6)_2U^+$	394	6
$(C_5H_4CH_3)USCN^+$	375	4
$C_6H_6USCN^+$	374	4
$(C_5H_4CH_3)US^+$	349	23
$C_6H_6US^+$	348	38
$C_6H_6U^+$	316	14
$USCN^+$	296	4
US^+	170	25

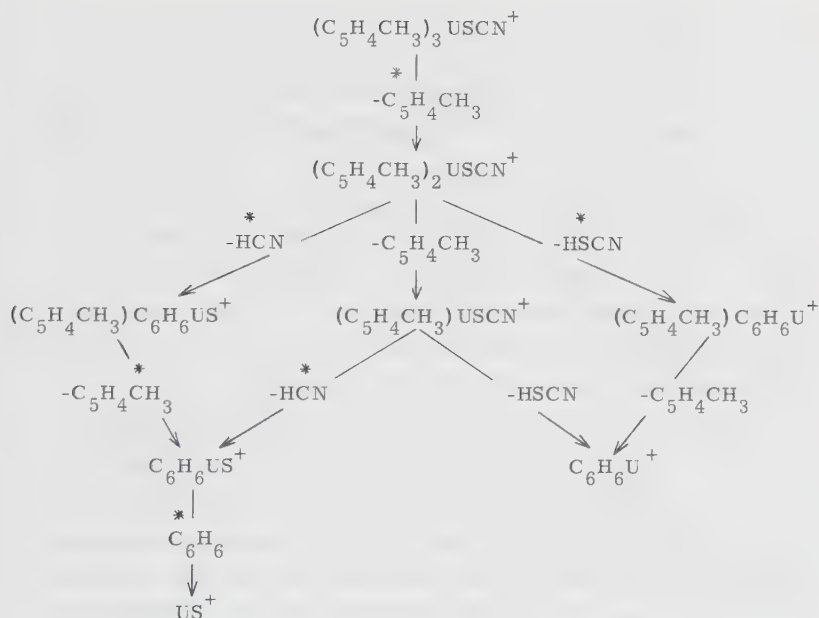
Tab. 10 : Das Massenspektrum von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)^{**}$;
70 eV; Direkteinlaß $10^\circ C$.

m *	Zerfallsprozeß	elim. Neutralfragmente
386,7	533 $\longrightarrow$ 454	$C_5H_4CH_3$
401,6	454 $\longrightarrow$ 427	HCN
343,6	454 $\longrightarrow$ 395	HSCN
283,6	427 $\longrightarrow$ 348	$C_5H_4CH_3$
322,9	375 $\longrightarrow$ 348	HCN
209,4	348 $\longrightarrow$ 270	C_6H_6

Tab. 10 (Fortsetzung): Metastabile Ionen im Massenspektrum
von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$.

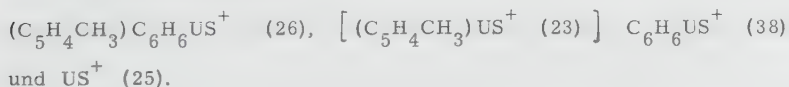
Die in Tabelle 10 angegebenen metastabilen Übergänge führen zusammen mit den Daten von Tabelle 10 zur Aufstellung des nachstehenden Fragmentierungsschemas.

-
- **) Das Spektrum zeigt keine Bruchstücke mit Cl, die auf eine Verunreinigung mit der Ausgangsverbindung schließen ließen, wohl aber noch Bruchstücke, die durch CH_3 - und CH_2 -Abspaltungen entstanden sind. Ihre relativen Intensitäten sind allerdings sehr gering.



Man erkennt, daß sich aus dem Molekülion $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{SCN})^+$ ausschließlich ein organischer Rest (vorzugsweise $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) abspaltet, während das Fragment $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{U}(\text{SCN})^+$ daneben vorzugsweise HCN und HSCN abzuspalten vermag.

Die jeweils durch einen metastabilen Übergang belegte Abspaltung von HCN führt, deutlicher ausgeprägt als im homologen Cyanato-Komplex, zu folgenden Fragmenten:



Diese Befunde ergänzen die aus dem IR-Spektrum gewonnenen Aussagen dahingehend, daß nunmehr eindeutig auf eine S-Koordination des Thio-cyanat-Liganden an das zentrale Uran(IV)-Ion zu schließen ist. Auf Grund

ähnlicher spektroskopischer Argumente ist auch im Fall der Komplexe $(C_5H_4CH_3)_3U(OCN)$ von LANDGRAF²⁹⁾ und $(C_5H_5)_2M(IV)X_2$ (M = Ti, Zr, Hf; X = OCN) von BURMEISTER et al.³⁷⁾ auf eine O-Koordination geschlossen worden; die Komplexe mit M = Ti, Zr, Hf, V und X = NCS, NCSe hingegen sind eindeutig über das Stickstoffatom an das Metallion gebunden. Für unwahrscheinlich halten auch oben genannte Autoren einen raschen Koordinationswechsel des SCN- bzw. OCN-Liganden im Massenspektrometer unter Vortäuschen von S- bzw. O-Koordination. Diesem Gedanken widerspricht auch im Fall des $(C_5H_4CH_3)_3USCN$ -Komplexes die Abwesenheit von -UN-Bruchstücken im Massenspektrum und die Aussagen der Infrarotabsorptionen.

Die Abspaltungen von HCN und HSCN führen darüber hinaus auch zu Fragmenten, die formal den Liganden C_6H_6 enthalten und daher als kationische Uran-Benzol-Komplexe aufzufassen sind. Die durch das Vorliegen von C_6H_7 (= $C_5H_4CH_3$) bzw. C_6H_6 (= Benzol) bedingten Unterschiede m/e von nur einer Masseneinheit bei einem absoluten m/e -Wert von 533, konnten eindeutig unter Verwendung eines PFK (= Perfluorkerosin)-Hilfsspektrums erfaßt werden. Der offenbar nach dem angeführten Fragmentierungsschema erwartete Weiterzerfall des Bruchstücks $C_6H_6U^+$ in $C_6H_6^+$ und U^+ erfolgt, gemessen an der sehr geringen Intensität des U^+ -Ions (< 1 %) in sehr untergeordnetem Maße.

Eine allgemeine Übersicht über das Verhalten verschiedener $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Systeme im Hinblick auf die neuartige Bildung des C_6H_6 -Liganden wird in Abschnitt B/II gegeben.

3. Reaktionsablauf, Bindungs- und mögliche Strukturverhältnisse

Die Beobachtungen, die sich im Zusammenhang mit der Darstellung von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ ergaben, führen zu den folgenden Aussagen:

- a) Die in dem relativ polaren Medium THF ablaufende Reaktion von $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit KSCN ist vergleichsweise komplex und führt nicht in einem direkten Schritt zum $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$.
- b) Das Reaktionsmedium THF scheint zur Stabilisierung neuartiger, möglicherweise nur in Lösung als solche faßbare Zwischenprodukte $K_1[(C_5H_4CH_3)_mU(SCN)_n] \cdot pTHF$ ($l = m+n-4$; $m = 3, 2$; $n = 2, 3$) zu führen. Auch die Bildung eines von dieser Struktur abgeleiteten Mehrkernkomplexes ist vorerst nicht auszuschließen.
- c) $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ weist auf Grund seiner spektroskopischen Eigenschaften eine analoge Struktur zu bereits bekannten $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Systemen ^{16, 29, 30} auf. In diesem 1 : 1-Produkt liegt erstmals nachweisbar ein Urankomplex mit U-S-Koordination vor.

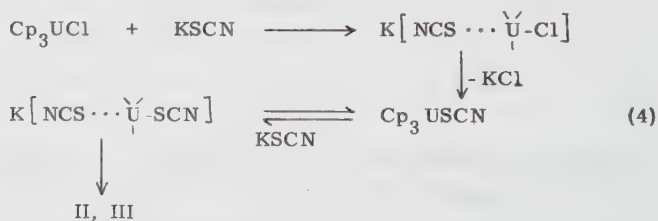
Zu a) :

Trotz des Ausgangsverhältnisses 1 : 1 bezüglich $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ und KSCN ist die Ausbeute an $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ [I] überraschend niedrig. Neben dem stets braunen Produkt I liegt nach Ablauf der Reaktion in der THF-Lösung in beträchtlicher Menge mindestens eine zweite, grüne Komponente vor.

In einem separaten Versuch läßt sich zeigen, daß reines I mit KSCN in THF gleichfalls zu einem grünen Produkt weiterreagiert. Es liegt somit nahe anzunehmen, daß bereits das Rohprodukt des ersten Reaktionsschrittes von Gleichung 3 in der Hauptsache ein Gemisch aus I und III darstellt, aus dem je nach Art der gewählten Aufarbeitung neben I noch weitere metallorganische Produkte (z. B. auch III) isoliert werden können.

Zu b) :

Wie im Zusammenhang mit der Darstellung des polymeren $\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) in Abschnitt III ausgeführt wird, verfügt ein Cp_3UX -System mit Sicherheit über mindestens noch eine freie (acide) Koordinationsstelle (vgl. Abb. 1). Diese Vorstellung wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daß der Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{SCN})$ mindestens einen weiteren SCN-Liganden anzulagern vermag. Angesichts der zwingenden Formulierung eines solchen Zwischenproduktes $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{SCN})_{1+x}]^{x-}$ erscheint es denkbar, daß auch die Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$ mit KSCN über ein möglicherweise noch labileres Zwischenprodukt $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}(\text{SCN})_x]^{x-}$ abläuft. Das folgende Schema (4) soll (für den Fall $x = 1$) veranschaulichen, welche Teilschritte im einzelnen das Reaktionsgeschehen bei der Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{SCN})$ in THF bestimmen könnten.



Die Anwesenheit zweier Zusatzliganden neben den drei $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ -Ringen in den oben formulierten Zwischenstufen bedingt eine beträchtliche gegenseitige, sterische Hinderung aller Liganden, insbesondere der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ -Ringe. Es stellt sich daher die Frage, ob alle drei Ringliganden weiterhin η^5 -koordiniert vorliegen können. In der Tat zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von Produkt III, daß eine Spezies $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ mit trigonal-pyramidal angeordneten Ringnormalen (M_1UX -Winkel $\sim 100^\circ$)⁸⁻¹² mit Sicherheit auszuschließen ist. Ebenfalls zweifelhaft erscheint die Annahme eines Systems $[\text{trans-Y}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}]_n^{+q}$

mit trigonal-planar angeordneten Ringnormalen (M_1UX -Winkel $\sim 90^\circ$), wie es im polymeren $Cp_3U[C(CN)_3]$ und im $[Cp_3U(H_2O)_2]^+$ -Kation verwirklicht ist.

Die isotrope Verschiebung Δ^{iso} beider Ringprotonenarten von III ist erheblich stärker positiv als in allen von uns untersuchten Komplexen mit dem $(\eta^5-Cp)_3U$ -Gerüst (vgl. Tabelle 11).

Verbindung	$\Delta^{iso}_{CH_3}$	Δ^{iso}_{Ring}	Δ^{iso}_{Ring}	$\Delta^{iso}_{Ring-M.}$
III	-0,08	+16,35	+16,95	+16,65
$(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$ · nK[C(CN) ₃]	-0,88	+ 3,64	+ 8,44	+ 6,04
$(C_5H_4CH_3)_3UCl$	+ 2,70	- 6,20	+25,40	+ 9,60
$(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$ · nK[C(CN) ₃]	-	-	-	+ 7,45
$[(C_5H_5)_3U(H_2O)_2]^+$	-	-	-	+ 8,28

Tab. 11 : Isotrope 1H -NMR-Verschiebungen Δ^{iso} (in ppm) verschiedener Cp_3UX -Systeme. Diamagnetische Referenzkomplexe: $(C_5H_5)_3ThCl$ bzw. $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$.

Insbesondere der Vergleich des jeweiligen Mittelwerts der Ringprotonenverschiebung führt zu der Annahme, daß der ungewöhnlich hohe Wert $\Delta^{iso}_{Ring-M.}$ des Systems III durch eine zumindest im Zeitmittel gleich intensive Beeinflussung aller vier Ringprotonen durch den Paramagnetismus des Zentralions bedingt sein könnte. Schließt man hier eine all- η^5 -Koordination aus, so liegt der Gedanke an ein fluktuierendes System mit

η^5 - und η^1 -koordinierten Ringliganden nahe (vgl. hierzu Abschnitt II/2.1).

Aus der THF-Lösung von III können je nach Art der Aufarbeitung unterschiedliche Folgeprodukte entstehen, die - in THF gelöst - nicht mehr mit III identisch sind. Eindeutig belegbar ist indessen, daß nach dem Wiederausfällen des KSCN aus der III/THF-Lösung mittels n-Pentan beträchtliche Anteile von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ gelöst zurückbleiben. Somit dürfte feststehen, daß das wahrscheinlich fluktuierende System III/THF neben mindestens zwei Thiocyanat-Liganden noch drei $C_5H_4CH_3$ -Ringe pro Uranatom enthält.

Zu c) :

Die Bevorzugung der S-Koordination im Fall $X = SCN^-$ und die der O-Koordination im Fall $X = OCN^-$ ²⁹⁾ spricht gegen die Anwendbarkeit des Konzepts der "harten und weichen Säuren und Basen" von PEARSON ³⁸⁾. Im OCN^- -Anion ist der Sauerstoff eindeutig die "härtere", im SCN^- -Ion der Schwefel jedoch die "weichere" Base. Offensichtlich bevorzugt das zentrale Uran(IV)-Ion hier jeweils das Atom, welches über die größere Zahl von nichtbindenden Elektronenpaaren verfügt. Sollte diese Vorstellung zutreffen, so ergäbe sich daraus der Schluß, daß das Uran-Ion im Cp_3UX -Molekül über noch mindestens ein Orbital zur Ausbildung einer π -Akzeptorbindung verfügt. Die ersten Überlegungen über eine mögliche Bedeutung nichtbindender $n\pi$ -Elektronenpaare am Liganden X hatten sich angesichts mehrerer Besonderheiten der $(C_5H_5)_3U$ -Alkoxidkomplexe ergeben. ³⁹⁾

III. Polymere Tricyanmethanid -Komplexe von Uran(IV) und Thorium(IV) ⁴⁰⁾

Nach allen bisherigen Beobachtungen ist zu erwarten, daß auch stabile $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexe mit trigonal-eben ausgerichteten C_5H_5 -Ringnormalen nach Abbildung 1c als "kovalente Systeme" des Typs $[trans-Y_2U(IV)(\eta^5-Cp)_3]^{+q}$ mit $Cp = C_5H_5$ bzw. $C_5H_4CH_3$ zu erhalten sein dürften.

Erste Hinweise dafür zeigen sich in den Eigenschaften der schon länger bekannten grünen Komplexe $(C_5H_5)_3UF$ und $(C_5H_5)_3U(CN)$ mit noch trigonal-pyramidaler Anordnung der Cyclopentadienyl-Ringachsen. Im Kristallverband der Verbindung $(C_5H_5)_3UF$ liegen streng lineare $\cdots U-F \cdots U-F \cdots$ Ketten mit allerdings stark alternierenden $U \cdots F$ -Abständen (210,6 bzw. 337 pm) und M_1UF -Winkeln von ca. 100° vor ⁹⁾.

Der von KANELAKOPULOS et al. ⁴¹⁾ aus $(C_5H_5)_4U$ und wasserfreier HCN erstmals synthetisierte Komplex $(C_5H_5)_3U(CN)$ mit dem bevorzugt zur Ausbildung von linearen Brückenbindungen befähigten Zweitliganden $X = CN$ zeigt - möglicherweise als Folge einer gegenüber $(C_5H_5)_3UF$ noch stärker ausgeprägten Assoziation - alle Eigenschaften eines Polymeren. ²⁹⁾

Wie in Abschnitt I eingehend beschrieben, stellt das Tris(cyclopentadienyl)-uran (IV)-reineckeat wahrscheinlich den ersten in fester Form erhaltenen Komplex des Typs $[trans-Y_2U(IV)(C_5H_5)_3]^{+q}$ dar. Es wird angenommen, daß analog zu dem in wässriger Lösung vorliegenden und schon länger bekannten $[(C_5H_5)_3U]^+$ -Kation die Ringnormalen trigonal-planar angeordnet sind.

Um weitere Vertreter der Spezies $[trans-Y_2U(IV)Cp_3]^{+q}$ in fester Form rein zu erhalten, sollte ein solches anionisches Ligandensystem X von Vorteil sein, das im einzelnen die folgenden drei Bedingungen möglichst optimal erfüllt:

- 1) Eine ausgeprägte Neigung zur koordinativen Mehrzähigkeit, ohne jedoch im Sinne eines echten Chelat-Liganden ein Zentralion mehrfach koordinieren zu können.
- 2) Eine möglichst geringe Raumbeanspruchung der koordinativ unmittelbar wirksamen Bereiche Y innerhalb des Ligandensystems X.
- 3) Optimale Voraussetzungen zur sterischen und komplexchemischen Stabilisierung des Systems "[trans-Y₂(η^5 -Cp)₃U(IV)]" innerhalb des Gitterverbandes; z. B. die Ermöglichung eines hohen Gewinnes an Gitterenergie unter Ausbildung möglichst ausgedehnter, dreidimensionaler Polymerenstrukturen.

Besonders aussichtsreich erschien uns hier das Tricyanmethanid-Anion $X^- = [C(CN)_3]^-$ (42) (mit $Y = \equiv N-C-$), das in der Regel ein ausgeprägtes Bestreben zeigt, mehrere Nitrilgruppen koordinativ zu betätigen, doch auf Grund der für dieses Anion streng vorgegebenen, trigonal-ebenen Struktur mit den vorliegenden $C \equiv N$ -Gruppierungen praktisch keine Chelatbindungen eingehen kann. Vielmehr ist bekannt, daß zahlreiche Übergangsmetallkomplexe der Brutto-Zusammensetzung $M[C(CN)_3]_2$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ etc.) im festen Zustand hochpolymere Systeme mit dreidimensionaler Vernetzung darstellen, in denen jedes der oktaedrisch koordinierten Metallionen an die $\equiv N-C$ -Gruppen von sechs verschiedenen Tricyanmethanid-Ionen koordiniert vorliegt (43, 44).

1. Darstellungen und Eigenschaften von $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$ und $(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$.

Bringt man äquimolare Lösungen von $(C_5H_5)_3UCl$ bzw. $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ und $K[C(CN)_3]$ in Tetrahydrofuran zusammen, so tritt - im Gegensatz zu einem entsprechenden Versuch in Benzol - bereits nach kurzem Rühren

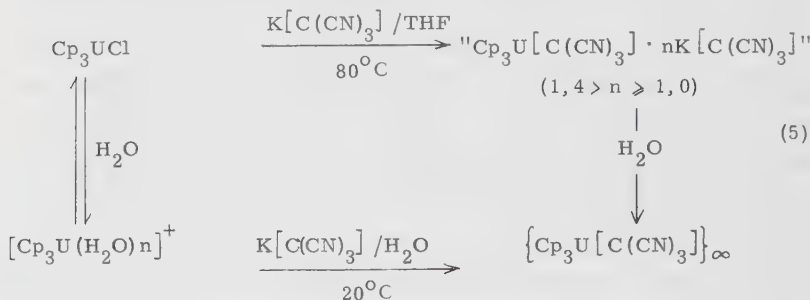
bei Raumtemperatur ein deutlicher Farbumschlag von Rotbraun nach Tiefgrün ein. Entfernt man nach mehreren Stunden nacheinander das ausgefallene KCl, das Lösungsmittel und durch Extraktion mit n-Pentan das nicht umgesetzte metallorganische Ausgangsmaterial, so erhält man grüne, luftempfindliche, polykristalline Produkte (I bzw. II), die außer den Elementen C, H, N und U auch noch merkliche Anteile an Kalium enthalten. I und II lösen sich gut in Tetrahydrofuran und Aceton, jedoch im Gegensatz zu den metallorganischen Ausgangsverbindungen nicht mehr in schwach polaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol. Durch kurzes Digerieren in reinem, stickstoffgesättigtem Wasser lassen sich sämtliche kaliumhaltigen Beimengungen in I und II quantitativ entfernen; die hierbei völlig wasserfrei anfallenden grünen Produkte III und IV sind nunmehr außer in Wasser auch in THF und Aceton sehr schwer löslich und erweisen sich als ähnlich luftstabil wie z. B. größere Kristalle aus hochgereinigtem ($\gamma^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄U (IV).

Löslich sind III und IV in relativ stark solvatisierenden organischen Medien wie Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Diäthylenglykoldimethyläther. Dabei zeigt der methylierte Komplex IV in der Regel eine um den Faktor fünf bessere Löslichkeit als III.

Mit III und IV völlig identische Produkte lassen sich auch unmittelbar durch allmähliches Zutropfen der in Wasser dissoziierten metallorganischen Ausgangsverbindungen (Cp_3UCl) zu einer wäßrigen $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ -Lösung erhalten. Die elementaranalytischen Befunde der sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten, grünen Niederschläge sind mit der Bildung der reinen Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (III) und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (IV) vereinbar. Ein Aquokation des Thoriums vom Typ $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ bildet sich wegen Ausbleiben der Dissoziation von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$ in Wasser nicht. $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$ ist instabil gegen Wasser (vgl. Abschn. B/I/1). Eine Darstellung nach der oben beschriebenen Fällungsmethode ist daher nicht möglich. Wohl aber läßt sich nach der zuerst genannten Darstellungsmethode in THF ein beigefarbenes und

kaliumhaltiges Produkt mit entsprechender Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften wie I und II erhalten. Beim Digerieren mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Offenbar sind die Cyclopentadienyl-Ringe des Thoriumkomplexes wesentlich hydrolyseanfälliger als die der Uranverbindungen.

Das nachfolgend aufgezeichnete Reaktionsschema gibt die eben geschilderten Darstellungsweisen für die beiden Uran-Komplexe wieder.



Die Produkte III und IV sind im Hochvakuum nicht mehr flüchtig und unter Inertgas-Atmosphäre bis 260 bzw. 210°C stabil. Bei 10⁻³ Torr * zersetzen sich die Uranverbindungen ab ca. 225°C unter Abgabe eines flüchtigen, braunen, bzw. ab ca. 290°C grünlichen Produkts. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich bei III und IV um polymere Komplexe handelt, in denen aber im Gegensatz zu (C₅H₅)₃U(CN) die Ringnormalen der Cyclopentadienylringe trigonal-eben angeordnet sind.

*) 133,3 · 10⁻³ Pa.

2. Spezielle Eigenschaften

2.1. Magnetische Suszeptibilität

Beide Uran-Komplexe (III und IV) sind paramagnetisch. Aus den bei Raumtemperatur ($T = 297,5$ bzw. $296,0$ K) erhaltenen, korrigierten Molsuszeptibilitäten χ_m (III: $2033 \cdot 10^{-6}$; IV: $2199 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol) ergeben sich mittels der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \chi_m \cdot T}$ effektive magnetische Momente μ_{eff} (von 2,20 (III) bzw. 2,28 BM (IV), die gegenüber den für (C₅H₅)₃UX-System repräsentativen Werten ²⁸⁾ um durchschnittlich 25 % niedriger liegen. Ähnlich tiefe Raumtemperatur-Werte von μ_{eff} sind allerdings kürzlich auch für den Komplex (C₅H₅)₃U(CN) berichtet worden ^{28,41)}.

In Abbildung 7 ist die Temperaturabhängigkeit der reziproken paramagnetischen Suszeptibilität verschiedener (C₅H₅)₃UX-Systeme graphisch aufgetragen.

Besonders auffällig ist, daß im Fall der CN- und C(CN)₃-Komplexe oberhalb von 80 K eine nur sehr schwache Variation von $1/\chi$ (und damit auch von χ) zu verzeichnen ist. Der insbesondere für $X = \text{C(CN)}_3$ zwischen 80 und 150 K verwirklichte temperaturunabhängige Paramagnetismus (TUP) deutet darauf hin, daß ein energetisch relativ gut isolierter, nichtmagnetischer Kristallfeldgrundzustand vorliegt. Im übrigen nimmt χ von den nicht assoziierten Systemen mit $X = \text{Cl}$ und SCN ausgehend in Richtung auf die eindeutig assoziierten Systeme mit $X = \text{CN}$ und C(CN)₃ deutlich ab.

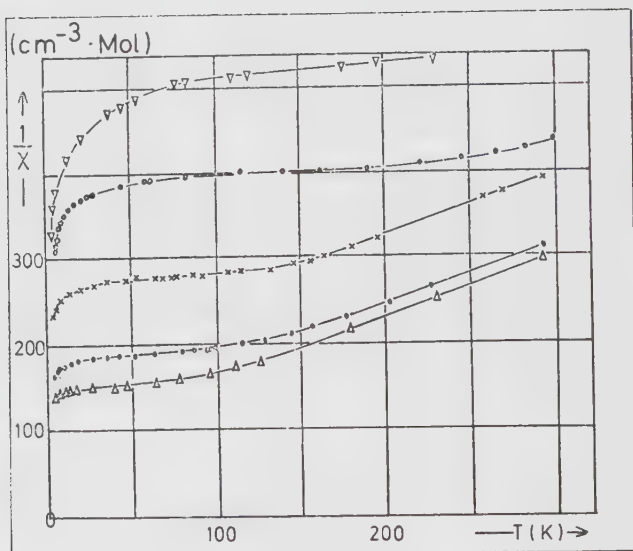


Abb. 7 : Experimentelle $\frac{1}{\chi}/T$ -Kurven einiger $(C_5H_5)_3UX$ -Verbindungen mit $X = CN [\nabla]$, $C(CN)_3 [^\circ]$, $F [\times]$, $SCN [\bullet]$ und $Cl [\Delta]$.

2.2. Die Elektronenanregungsspektren im NIR/VIS - Bereich

Nach unseren bisherigen Erfahrungen mit Vertretern der homologen Reihe $(C_5H_4CH_3)_3UX$ hängt im Fall: $X = \text{Halogen}$ das Erscheinungsbild des f-f-Spektrums nicht entscheidend von der Natur des Zweitliganden X ab ⁴⁵⁾. So ergeben die drei jeweils in den Ringen methylierten Komplexe

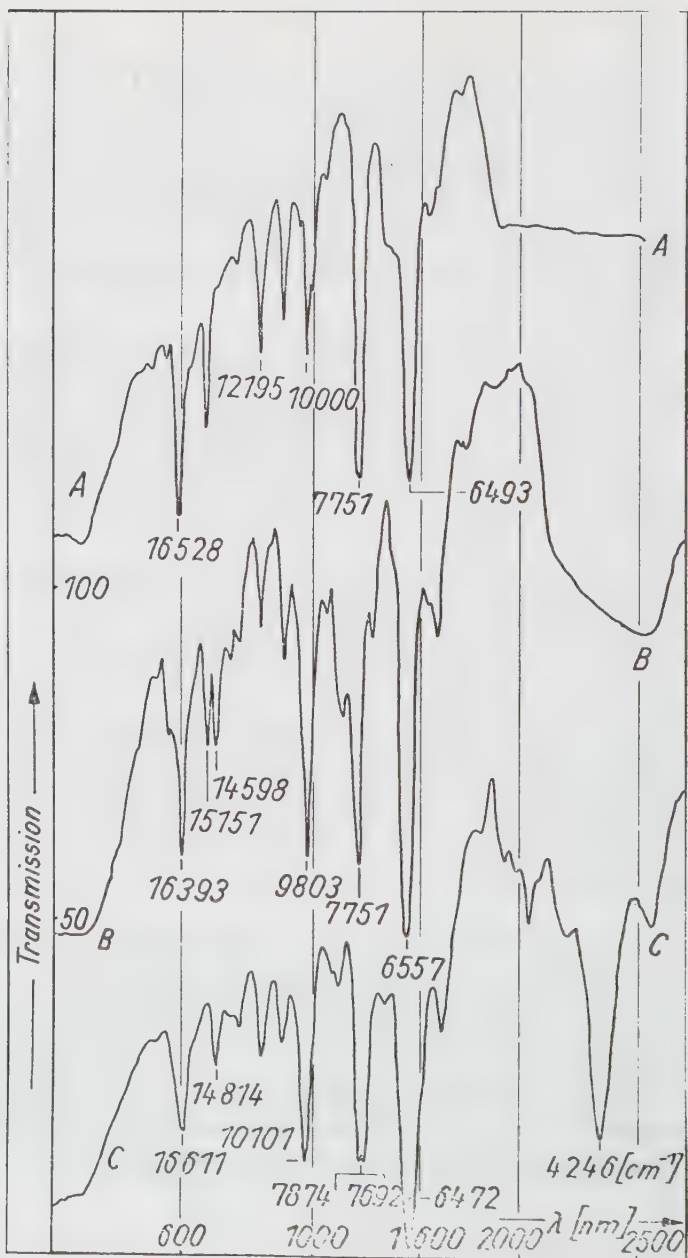
mit $X = F, Cl$ und Br trotz der sehr unterschiedlichen $U-X$ -Bindungen in Lösung verhältnismäßig ähnliche NIR/VIS-Spektren.

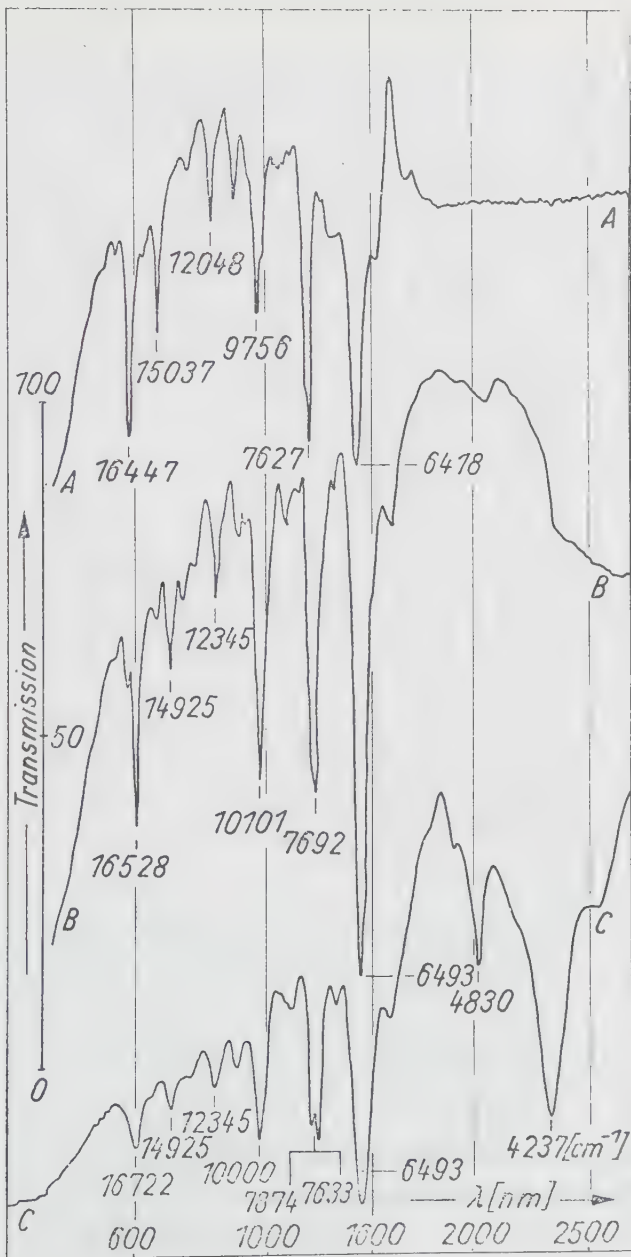
Der unmethylierte Komplex $(C_5H_5)_3UF$ zeigt allerdings ein deutlich verändertes Spektrum^{45, 46)}. Der Grund dafür dürfte sein, daß $(C_5H_5)_3UF$ bekanntlich im Gegensatz zu $(C_5H_4CH_3)_3UF$ ⁴⁵⁾ in organischen Lösungsmitteln stark zur Selbstassoziation bzw. auch zur Adduktbildung mit Lewis-Basen neigt⁴⁶⁾.

Konsequenterweise sollten die beachtlichen Unterschiede zwischen den f-f-Spektren von einerseits in THF (bzw. in anderen organischen Solventien) und andererseits in Wasser gelöstem $(C_5H_5)_3UCl$ ⁷⁾ gleichfalls auf größere Veränderungen innerhalb der Ligandensphäre des U^{4+} -Ions zurückzuführen sein, als im Fall des einfachen Austausches eines Cl^- -Ions durch ein H_2O -Molekül zu erwarten wäre.

Besonders naheliegend erscheint hier die Möglichkeit der Ausbildung eines kationischen Diaquo-Komplexes $[(C_5H_5)_3U(H_2O)_2]^+$, dessen zwei H_2O -Liganden in trans-Stellung auf der dreizähligen Hauptachse des $(C_5H_5)_3U$ -Fragments angeordnet sind⁷⁾. Im Fall einer strengen Äquivalenz dieser zwei H_2O -Liganden müßten die drei C_5H_5 -Ringnormalen trigonal-planar angeordnet sein. Den f-f-Spektren der in wäßriger Lösung vorliegenden Spezies $[(\eta^5-C_5H_5)_3U(H_2O)_2]^+$ könnte somit möglicherweise Modellcharakter für die Spektren zahlreicher weiterer Systeme des allgemeinen Typs: $[(trans-Y_2)U(Cp)_3]^{\pm q}$ zukommen.

In den Abbildungen 8 und 9 sind außer den NIR/VIS-Spektren zwischen 500 und 2500 nm der jeweils grünen Lösungen von $(C_5H_5)_3UCl$ bzw. $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ in H_2O/THF auch die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Spektren der Tricyanmethanid-Komplexe I - IV wiedergegeben. Es zeigt sich, daß sämtliche Spektren einander auffallend ähnlich sehen, während die entsprechenden Spektren der rotbraunen Lösungen von $(C_5H_5)_3UCl$ und $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ in Toluol (Abb. 10) ein deutlich an-





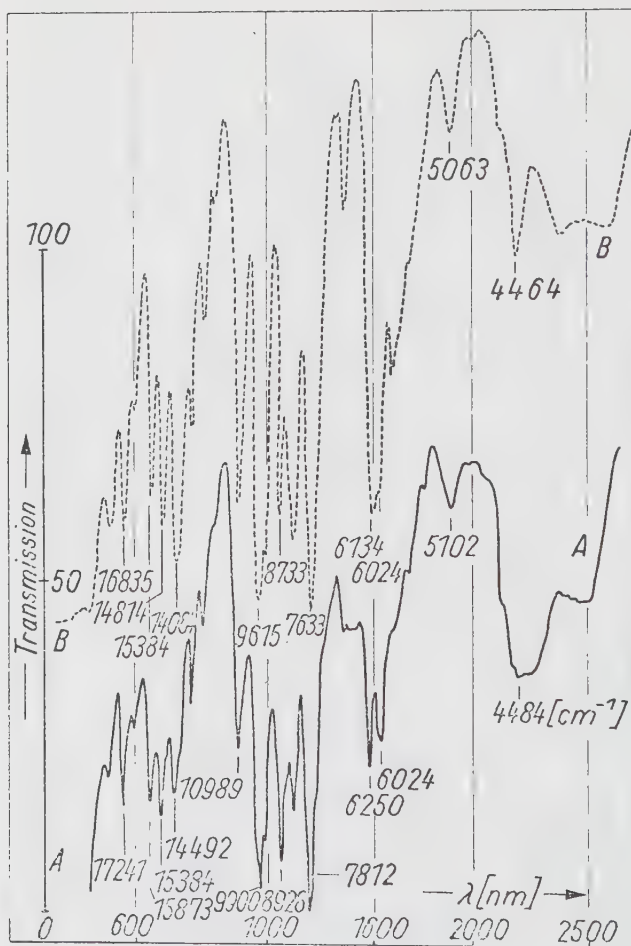


Abb. 10: NIR/VIS-Spektren von $(C_5H_5)_3UCl$ (A) und $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ (B) in Toluol.

Die Lagen einzelner Absorptionsbanden sind in den Abb. 8, 9 und 10 in cm^{-1} angegeben. Im Fall der Lösungsspektren überwiegt oberhalb von ca. 2000 nm der Einfluß der Absorption des Lösungsmittels.

dersartiges Erscheinungsbild abgeben. Interessant ist, daß nicht nur von festen Proben der Produkte III und IV, sondern auch von Lösungen der Produkte I und II in THF oder Aceton Spektren erhalten werden, die den Spektren der "Aquo-Komplexe" weitgehend gleichen.

WAGNER ³³⁾ hat vor kurzem einige Vertreter des Typs Cp_3UX mit trigonal-pyramidaler bzw. mit vermutlich trigonal-planarer Ringnormalen-Ausrichtung eingehend auf signifikante Unterschiede in den NIR/VIS-Spektren hin untersucht. Die unter Variation der Temperatur (bis ca. 10 K) vorgenommenen Messungen bestätigen die Annahme von Pseudo- D_{3h} -Symmetrie im Fall von $\text{X} = \text{C}(\text{CN})_3$.

2.3. Die Infrarot- und Raman-Spektren

2.3.1. Die IR-Spektren zwischen 4000 und 400 cm^{-1}

Die Produkte I und III einerseits, sowie II und IV andererseits liefern zwischen 400 und 4000 cm^{-1} nahezu identische IR-Spektren. Es treten sämtliche jeweils für das Vorliegen dreier äquivalenter, η^5 -koordinierter C_5H_5 - bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ -Liganden charakteristische Absorptionen auf (Tab. 12; vgl. dazu I/2, II/2.2) ⁴⁷⁾. Hinsichtlich der Schwingungen der Ringliganden bestehen keine wesentlichen Unterschiede zwischen

Abb. 8 : NIR/VIS-Spektren von (A): $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1:1); (B): $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ in Dimethylformamid; (C): polykristallinem $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (Remissionsspektrum).

Abb. 9 : NIR/VIS-Spektren von (A): $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1:1); (B): Produkt II in THF; (C): polykristallinem $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (Remissionsspektrum).

den Spektren von III und IV und den Spektren der jeweiligen Ausgangs-
verbindungen.

Schw.-Typ	$(C_5H_5)_3UCl$	$(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$	$(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$	
ν_{CH}	3110 m 2940 schw 2860 schw	3102 m 2967 schw 2870 schw	3100 m 2980 m 2930 m 2860 m	2972 m 2900 m
			1495 st	
ω_{CC}	1440 sst	1442 sst	1460 st	1448 st
	1362 m	1368 schw- m	1380 m	1355 schw
ν_{CC}			1100 schw	1070 m
δ_{CH}	1012 sst	1015 sst	1048 m 1028 sh	1037 st
γ_{CH}	820 sh 808 sh 791 sst	840 sh 818 sh 793 sst, br	857 st	850 st 793 sst

Tab. 12 : Gegenüberstellung der wichtigsten Cyclopentadienyl-
Ligandenschwingungen der Komplexe $(C_5H_5)_3UCl$,
 $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$ und $(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$
(gemessen am KBr-Preßling). $(C_5H_4CH_3)_3UCl$
siehe Tabelle 8.

Dem komplexgebundenen $C(CN)_3$ -Liganden läßt sich zwischen 400 und 2000 cm^{-1} mit Sicherheit nur eine scharfe und intensive Bande bei 567 bzw. 571 cm^{-1} zuordnen. Diese Absorption dürfte der $C-C \equiv N$ -Knickschwingung zukommen, die im Spektrum des Salzes $K[C(CN)_3]$ bei 567 cm^{-1} beobachtet wird (Rasse: a_2'' in D_{3h} -Symmetrie)⁴⁸⁾. Statt der im Spektrum von $K[C(CN)_3]$ auftretenden, zwei praktisch gleich intensiven Banden bei 1240 und 1255 cm^{-1} , die der nicht mehr streng entarteten $C-C$ -Valenzschwingung (Rasse: e') zugeschrieben werden⁴⁸⁾, erscheinen in den Spektren der Uran-Komplexe jeweils zwei Absorptionen mit den relativen Intensitäten $2 : 1$ (III: 1267 und 1246 cm^{-1} ; IV: 1260 und 1240 cm^{-1}). Da auch in den Spektren der Komplexe $(C_5H_5)_3UCl$ und $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ je eine mittelstarke Bande bei 1265 bzw. 1270 cm^{-1} auftritt, ist es denkbar, daß sich in den Spektren von III und IV die $C-C$ -Valenzschwingungen des gebundenen $C(CN)_3$ -Liganden und eine Ligandenschwingung der Cyclopentadienyl-Ringe überlagern.

Im Bereich der $C \equiv N$ -Valenzschwingungen des $C(CN)_3$ -Liganden zwischen 2100 und 2500 cm^{-1} (vgl. Abb. 11) erkennt man einen sehr intensiven und deutlich strukturierten Signalzug mit dem Hauptmaximum bei 2180 cm^{-1} und - im Gegensatz zum Spektrum von $K[C(CN)_3]$ - zusätzlich noch je ein scharfes, doch wesentlich schwächeres Signal bei etwa 2235 bzw. 2232 cm^{-1} . (In III und IV deutlicher als in I und II ausgeprägt.) Während die komplexe Natur der breiten Hauptabsorption auf das Vorliegen mehrerer nicht völlig äquivalenter $C(CN)_3$ -Systeme hindeuten könnte, zeigt das Auftreten der schwächeren, höherfrequenten Bande eine signifikante Symmetrierniedrigung im $C(CN)_3$ -Liganden an. Nimmt man für das freie $[C(CN)_3]^-$ -Anion ideale D_{3h} -Symmetrie an, so ließe sich das Erscheinen der Banden bei 2235 bzw. 2232 cm^{-1} sowohl durch einen Übergang nach C_{3v} - als auch nach C_{2v} -Symmetrie erklären. BECK et al.⁴⁹⁾ sowie auch SHRIVER et al.⁵⁰⁾ haben kürzlich die ν_{CN} -Spektren von Komplexen des Typs $R_xMN=C \equiv C(CN)_2$ mit noch zwei freien Nitrilgruppen pro $C(CN)_3$ -Ligand näher beschrieben. Im Ge-

gensatz zu den Spektren der Komplexe III und IV ist hier die höherfrequente Bande ähnlich breit wie die niederfrequente Hauptabsorption. Insgesamt weisen die ν_{CN} -Spektren von III und IV eine größere Ähnlichkeit mit den entsprechenden Spektren der 3d-Metallkomplexe $M[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ auf ⁴²⁾, in denen sämtliche $\text{C}(\text{CN})_3$ -Gruppen koordinativ dreizählig vorliegen und zugleich ihre quasi-planare Anordnung weitgehend beibehalten ⁴⁴⁾.

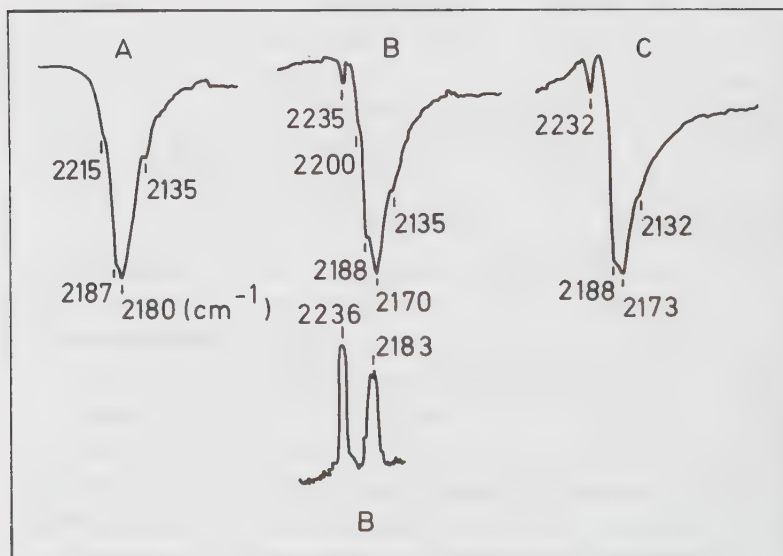


Abb. 11 : Gegenüberstellung der IR-Spektren im ν_{CN} -Schwingungsbereich von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (A), $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (B), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (C) [Probenmaterial: Nujol-Paste] und des ν_{CN} -Ramanspektrums von B.

2.3.2. Das Ramanspektrum von $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$ zwischen
4000 und 400 cm^{-1}

Auf Grund seiner besonderen Luftstabilität kann das gelbgrüne, polykristalline Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-tricyanmethanid (Produkt III) Raman-spektroskopisch direkt ohne Einschluß in ein Quarz- oder Glasrohr vermessen werden. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum zeigt im Frequenzbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} Banden bei 2236 (st), 2183 (st), 1130 (st) und 687 (schw) cm^{-1} . Zusammen mit dem IR-Spektrum, sowie schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von BAER⁴⁸⁾ und LONG⁵¹⁾ am Tricyanmethanid-Anion lassen sich für den Komplex $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$ folgende strukturelle Aussagen treffen:

Betrachtet man allein den CN-Valenzschwingungsbereich, so ist aus der Zahl der im IR- und Ramanspektrum erscheinenden Schwingungen (Abb. 11/B) die Bildung eines Dicyan-ketenimin-Komplexes (C_{2v} -Symmetrie) auszuschließen⁴⁹⁾. Je zwei Absorptionen im IR- $[2235; 2180\text{ cm}^{-1}$ (Hauptmaximum)] und Ramanspektrum ($2236; 2183\text{ cm}^{-1}$) deuten vielmehr auf eine dreizählige Symmetrie (C_{3v}) hin. Die IR- und Ramanaktive Bande bei 2235 bzw. 2236 cm^{-1} wäre demnach mit der Rasse a_1 , die niederfrequente bei 2180 (Hauptmaximum) bzw. 2183 cm^{-1} mit der Rasse e in C_{3v} -Symmetrie zu vereinbaren.

Betrachtet man dagegen das gesamte IR- und Ramanspektrum im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} , so lassen sich hinsichtlich D_{3h} -Symmetrie nachstehende Zuordnungen treffen:

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Schw.-Typ	Rasse
-	2236 (st)	ν -CN	a_1'
2235 (m-schw)	-	"	überzählig
2180 (sst)	2183 (st)	"	e'
-	688 (st)	ν -CC	a_1'
567 (sst)	-	δ -C-CN	a_2''

Die intensitätsschwache, infrarotaktive Bande bei 2235 cm⁻¹ erweist sich hinsichtlich einer angenommenen trigonal-planaren Struktur des C(CN)₃-Liganden als überzählig.

Die Interpretation der Schwingungsspektren zeigt, daß im Gegensatz zum K[C(CN)₃]⁴⁸⁾ die C(CN)₃-Gruppe im (C₅H₅)₃U[C(CN)₃] keine reine trigonal-ebene Struktur mehr aufweist. Die infrarotaktive Bande bei 2235 cm⁻¹ weist auf eine nicht mehr ganz ebene Anordnung der CN-Gruppen im Komplex hin ($\rightarrow C_{3v}$). Mit Sicherheit ist C_{2v}-Symmetrie auszuschließen.

Auf Grund des guten Streuvermögens des Tris-(cyclopentadienyl)-uran (IV)-tricyanmethanids wurde auch untersucht, ob bei sehr tiefen Temperaturen (ca. 10 K) eventuell zusätzliche Signale auftreten, die einigen der bei niederen Energien erwarteten elektronischen f-f-Übergängen zukommen könnten³³⁾ (sog. elektronischer Raman-Effekt). Mit Sicherheit ist dies bei den sich bei 1365 (schw), 1310 (schw), 848 (schw), 800 (schw) und 620 (schw) cm⁻¹ zusätzlich abzeichnenden Banden nicht der Fall.

2.3.3. IR- und Raman-Absorptionen im Bereich der Skelett- und Gitterschwingungen

Unterhalb von 400 cm^{-1} sind solche Absorptionen zu erwarten, die entweder diskreten Metall-Ligand-Skelettschwingungen oder reinen Gitterschwingungen zukommen sollten. In Abbildung 12 sind die FIR-Spektren der drei Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ einander gegenübergestellt. Bemerkenswert ist, daß bereits das Spektrum des Salzes $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ eine Reihe von relativ breiten Skelettschwingungen aufzeigt. Da zugleich auch das FIR-Spektrum von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ weniger gut strukturiert ist als das von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$, lassen sich die hier besonders interessierenden Metall-Ring-Skelettschwingungen nicht eindeutig identifizieren. Damit entfällt vorerst die Möglichkeit, z.B. auf der Grundlage der schwingungsspektroskopischen Voraussagen von FRITZ⁴⁷⁾ für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$ -Systeme von Pseudo- C_{3v} - bzw. D_{3h} -Symmetrie, die FIR-Spektren zu näheren Aussagen über die Konfiguration der Komplexe III und IV heranzuziehen.

Das Ramanspektrum von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ weist unterhalb 400 cm^{-1} drei Absorptionen mit folgenden Frequenzen auf: 259 (st), 181 (m) und 123 (st) cm^{-1} . Auch in Kombination mit dem in Abbildung 12 (B) gezeigten FIR-Spektrum lassen sich aus bereits genannten Gründen keine genauen Aussagen über eine trigonal-planare bzw. trigonal-pyramidale Anordnung der Cyclopentadienylringe treffen.

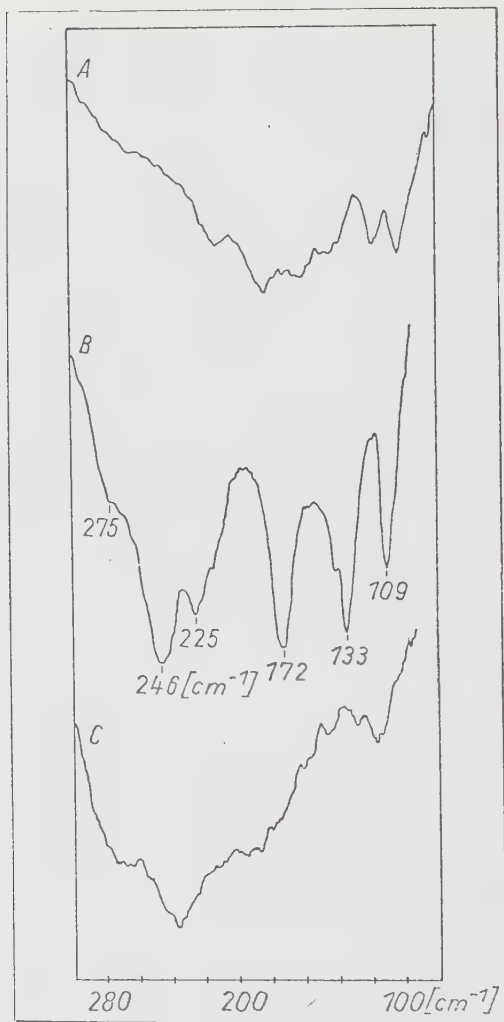


Abb. 12 : FIR-Spektren der Komplexe $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (A), $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (B) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ (C) zwischen 80 und 300 cm^{-1} . Probenmaterial: Polyäthylen-Preßling.

2.4. Die NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den bereits in THF und Aceton schwerlöslichen Komplexen III und IV lösen sich die kaliumhaltigen Produkte I und II gut in Aceton- d_6 , so daß bei Temperaturen zwischen $+25$ und -80° die Aufnahme der Protonenresonanz-Spektren gelang. In THF- d_8 waren trotz gleich guter Löslichkeiten wie in Aceton- d_6 weder Protonenresonanz- noch in letztgenanntem Lösungsmittel ^{13}C -Resonanzspektren (Aufnahmezeiten bis 30 000 SCAN) zu erhalten. Lösungen von I liefern erwartungsgemäß nur ein scharfes Ringprotonen-Signal, Lösungen von II drei scharfe, voneinander gut abgesetzte Signale mit den relativen Intensitäten $2 : 2 : 3$. Beide Spektren sind daher mit dem Vorliegen jeweils nur einer einheitlichen Spezies in Aceton- d_6 -Lösung vereinbar.

Der Paramagnetismus der Komplexe äußert sich in starken Verschiebungen der einzelnen Signallagen gegenüber denen geeigneter diamagnetischer Vergleichssysteme sowie auch in einer spezifischen Temperaturabhängigkeit der isotropen Verschiebungen (siehe Tab. 13).

Temp. K	Δ^{iso} (Prod. I) Ringprotonen	Δ^{iso} (Prod. II)		
		Ringprotonen	Methylprotonen	
298	+ 7,45	+ 3,64	+ 8,44	- 0,88
275		+ 2,99	+ 8,47	- 0,68
263		+ 2,71	+ 8,39	- 0,60
261	+ 6,90			
252		+ 2,34	+ 8,56	- 0,48
242				
238	+ 6,70	+ 1,84	+ 8,61	- 0,31
223				
219		+ 1,06	+ 8,64	- 0,11
209	+ 6,10			
200		+ 0,54	+ 8,64	+ 0,07
188		- 0,06	+ 9,64	+ 0,27

Tab. 13 : Isotrope ^1H -NMR-Verschiebungen Δ^{iso} (in ppm)
der Produkte I und II. (Lösungsmittel: Aceton- d_6 ;
interner Standard: TMS; diamagnetische Referenz-
systeme: $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$).

Als Ergänzung zu Tabelle 13 sind nachfolgend die ^1H -NMR-Verschiebungen des $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kations angegeben, dessen Cyclopentadienyl-Ringnormalen sehr wahrscheinlich trigonal-eben angeordnet sind. Das Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-aquokation konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit in D_2O nur in einem engen Temperaturbereich vermessen werden (externer Standard: TMS; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$).

Temp.(K)	Δ^{iso} (ppm)
343	+ 8,36
323	8,34
308	8,30
293	8,28

Im Gegensatz zu allen bis jetzt untersuchten "trigonal-pyramidalen" Systemen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$, deren Absolutwerte $\left| \Delta_{\text{Ringpr.}}^{\text{iso}} \right|$ der isotropen ^1H -NMR-Verschiebung stets mit steigender Temperatur abnehmen^{39,52,53)} (vgl. Abb. 22 in Abschnitt B/I), ergeben sich insbesondere im Fall von II näherungsweise temperaturkonstante bzw. mit steigender Temperatur sogar leicht anwachsende Verschiebungen $\Delta_{\text{Ring}}^{\text{iso}}$. Unterstellt man hier - nicht zuletzt im Hinblick auf die relativ "einfachen" NIR/VIS-Spektren - das Vorliegen jeweils singulärer Komplexe in Lösung, die sich zugleich in ihrer Molekül- und Elektronenstruktur von den im Kristallgitter von III bzw. IV vorliegenden Urankomplexen nicht wesentlich unterscheiden, so bietet sich der folgende Interpretationsversuch an:

Sowohl die relativ kleinen isotropen Verschiebungen, als auch deren ungewöhnlich schwache Temperaturabhängigkeit lassen sich mit den Ergebnissen der für Komplex III erhaltenen $\frac{1}{\chi}/T$ -Kurve (Abb. 7) gut vereinbaren. Bekanntlich ist in der Regel die isotrope Verschiebung Δ^{iso} eines paramagnetischen Systems näherungsweise der mittleren paramagnetischen Suszeptibilität χ proportional⁵⁴⁾. Die - schwach ausgeprägte - inverse Temperaturcharakteristik einiger Signale (d.h. Abnahme von Δ^{iso} mit sinkender Temperatur) könnte durch einander überlagernde, gegenläufige Einflüsse der dipolaren und der Fermikontakt-Verschiebung (Δ^{dip} und Δ^{con}) bedingt sein.

Der Abstand $\left| \Delta_{\alpha}^{\text{iso}} - \Delta_{\beta}^{\text{iso}} \right|$ der zwei Ringprotonensignale des in den Ringen methylierten Systems II variiert zwischen +25 und -85°C nur

zwischen 4,8 und 8,7 ppm und erweist sich damit als vergleichsweise konstant gegenüber der entsprechenden Veränderung der Differenz $\left| \Delta_{\alpha}^{\text{iso}} - \Delta_{\beta}^{\text{iso}} \right|$ praktisch aller trigonal-pyramidal gebauten $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Systeme [vgl. B/1/3, z.B. etwa 31,6 bis 76,2 ppm im Fall von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$].

Es ist somit nicht auszuschließen, daß im vorliegenden Fall die drei methylierten Cyclopentadienyl-Ringe im Sinne der NMR-Zeitskala sehr schnelle Rotationen um ihre Normalen ausführen, so daß den zur CH_3 -Gruppe α - und β -ständigen Ringprotonen derselbe mittlere Δ^{dip} -Wert zukommen sollte. Der tatsächlich beobachtete, relativ kleine Unterschied der $\Delta_{\text{Ring}}^{\text{iso}}$ -Werte könnte auf unterschiedliche Fermi-Kontaktanteile $\Delta_{\alpha}^{\text{con}}$ und $\Delta_{\beta}^{\text{con}}$ zurückzuführen sein. Daß solche Effekte von der hier beobachteten Größenordnung tatsächlich zu erwarten sind, hat sich durch unabhängige ^1H -NMR-Untersuchungen an 1.1-disubstituierten Uranocen-Komplexen bestätigen lassen⁵⁵⁾.

3. Struktur- und Bindungsverhältnisse

Ein denkbares Strukturmodell für die neuen Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$, das praktisch allen vorliegenden Befunden gerecht wird, bietet Abbildung 13/a. Vorstellbar sind entweder regelmäßige Zickzack-Ketten (wobei die oberhalb und unterhalb der gestrichelten Linien eingezeichneten $-\text{UR}_3$ -Gruppen entfallen), oder aber weitläufiger verzweigte Systeme. Im ersten Fall bliebe pro $\text{C}(\text{CN})_3$ -Gruppe einheitlich je ein Nitrilrest unkoordiniert; im zweiten Fall müßten je nach Polymerengröße drei- und zweifach koordinierte, sowie auch völlig metallfreie $\text{C}(\text{CN})_3$ -Gruppen nebeneinander im Gitter auftreten.

Das Erscheinungsbild der γ -CN-Spektren, sowie auch die ausgeprägte Schwerlöslichkeit der Produkte III und IV wären grundsätzlich mit der

zweiten Möglichkeit - einer zweidimensionalen Vernetzung - vereinbar. Für die Ausbildung von echten Polymeren spricht vor allem die Beobachtung, daß die noch kaliumhaltigen Produkte I und II in THF und Aceton überraschend gut löslich sind. Da erst mit dem restlosen Entfernen des Kaliums der Übergang in die schwerlöslichen Produkte III und IV vollzogen wird, liegt der Gedanke nahe, daß die in THF primär erhaltene Spezies " $\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3] \cdot n\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ " (d.h. I bzw. II) möglicherweise als $\text{K}\{\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\}$ zu formulieren ist. Diese Vorstellung ist auch mit den NIR/VIS- und ^1H -NMR-spektroskopischen Beobachtungen an I und II voll vereinbar.

Die Annahme eines polymeren Dicyan-ketenimin- Komplexes (Abb. 13 b) steht im Widerspruch zu den erhaltenen schwingungsspektroskopischen Befunden. Neben der äußerst unwahrscheinlichen kovalenten Koordination über das zentrale Kohlenstoffatom des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Anions wäre noch ein ionogener Bau (Abb. 13 c) denkbar. Letzterem widersprechen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der dargestellten Komplexe, wie auch die in Abschnitt I und II aufgeführten Möglichkeiten über weitere Koordination am $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$ -Aquokation.

Strukturchemisch ähnlich gelagerte Verhältnisse wie in Abb. 13 a sind vor kurzem bei Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SnOCYR}'$ und $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCYR}')_2$ [$\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Y} = \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$] mittels Mößbauer-Spektroskopie festgestellt worden ⁵⁶⁾. Röntgenstrukturuntersuchungen an den polymeren Komplexen $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}[\text{N}(\text{CN})_2]$, in denen zweidimensionale Netz- bzw. eindimensionale Kettenstrukturen vorliegen, belegen, daß auch die Dicyanamidgruppe mit ihren Nitrilstickstoffatomen als Donoren Brückenbindungen auszubilden vermag ⁵⁷⁾.

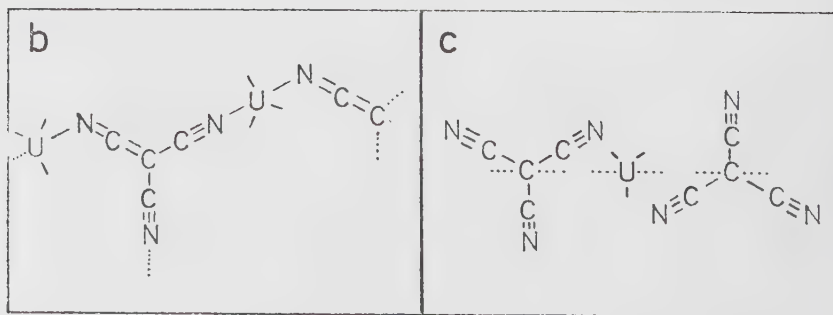
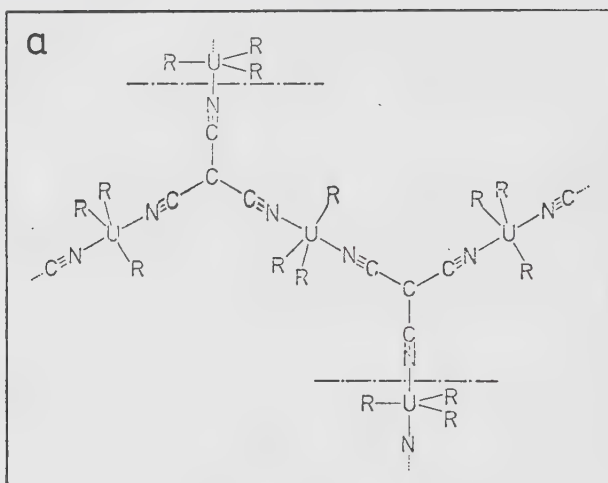


Abb. 13 : Diskutierte Strukturvorschläge für die Systeme
 $\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ bzw. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).

4. Zur Existenzfähigkeit eines $\{(\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2)^-\text{-Anionkomplexes}$

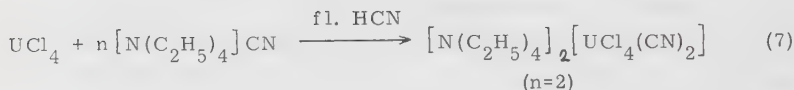
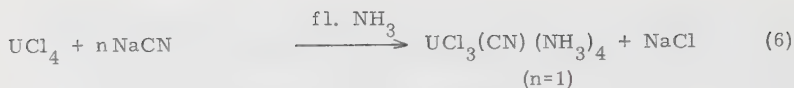
a) BECK et al. konnten zeigen, daß Metallhexacarbonyle mit Kaliumtricyanmethanid in Diäthylenglykoldimethyläther leicht zersetzliche Komplexe des Typs $[\text{K}(\text{diglym})_3][\text{M}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$ bilden⁵⁸⁾. Mit Tetraäthylammoniumtricyanmethanid entstehen mehrere stabile Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$ (M = Cr, Mo, W)⁵⁸⁾.

Setzt man $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{C}(\text{CN})_3]$ in Diäthylenglykoldimethyläther (in THF erfolgt keine Reaktion) im Verhältnis 1 : 1 solange um, bis die ursprünglich braune Lösung farblos geworden ist, so erhält man als schwerlöslichen Bodenkörper wiederum reines $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$. Interessanterweise wird bei dieser Reaktion weder primär, noch nachträglich ein salzartiger Komplex (z.B. analog zu Produkt I von Abschnitt III/1) gebildet.

b) Auch die Umsetzung von reinem $\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (gesättigte THF-Lösung $\approx < 1 \text{ mg/ml}$) und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{C}(\text{CN})_3]$ in THF führt nicht zu einem Komplex, der auf Grund seines NIR/VIS-Spektrums mit dem uranhaltigen Bestandteil von Produkt I identisch wäre. Statt des hier erwarteten Produktes $\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\} \{\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\}$ ergab sich ein in THF gut lösliches, braunes Produkt, welches nach Aussehen seines NIR/VIS-Spektrums als ein Vertreter vom trigonal-pyramidalen Typ Cp_3UX anzusehen ist. Dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht.

5. Umsetzungen von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ mit UCl_4 als Ausgangsverbindung

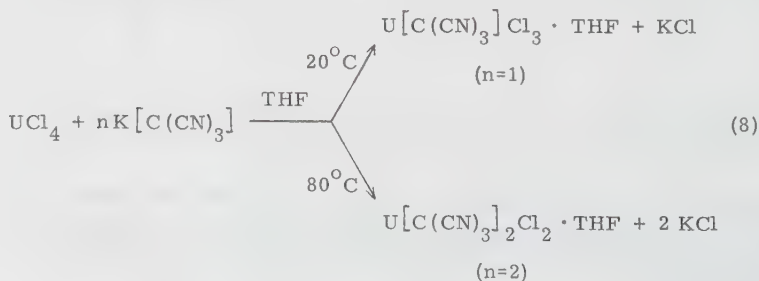
BAGNALL und BAPTISTA gelang es im Sinne der beiden Gleichungen (6) bzw. (7) ein bzw. zwei Cl^- -Ionen des UCl_4 durch CN^- -Liganden zu substituieren⁵⁹⁾.



Ein vermutlich sekundär nach Gleichung (6) gebildeter Komplex der Zusammensetzung $\text{UCl}_2(\text{CN})_2$ konnte nicht isoliert werden.

In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, die Reaktion von UCl_4 mit dem Tricyanmethanid-Anion zu untersuchen.

Rührt man gemäß Gleichung (8) UCl_4 mit einem vielfachen Überschuß an $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ bei Raumtemperatur bzw. bei 80°C mehrere Tage lang in THF, so entsteht mit zunehmender Grün- bzw. Braunfärbung eine jeweils in THF äußerst gut lösliche Verbindung. Zur Reinigung löst man die zunächst isolierten Kristalle wieder in THF und fügt langsam in der Kälte n-Pentan hinzu. Die ausfallenden Produkte haben nach dem Trocknen auf Grund elementaranalytischer Befunde die Zusammensetzung $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$ (grün) bzw. $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$ (braun). Beide Verbindungen erwiesen sich als luftstabil und sind in polaren Lösungsmitteln wie H_2O , THF und Aceton gut, in unpolaren wie n-Pentan, Benzol und Cyclohexan unlöslich.



Die Infrarotspektren beider Verbindungen zeigen die für Tricyanmethanid-Komplexe [z.B. bei 2178 bzw. 2180 (CN-Valenzschwingung) und 570 bzw. 569 cm^{-1} (C-C $\equiv$ N-Knickschwingung)] und THF charakteristischen Absorptionen. Im Gegensatz zu den metallorganischen Komplexen (Abschnitt III/2.3.1) ist jedoch - ähnlich wie im $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ -Spektrum - keine Vorbande bei 2235 bzw. 2232 cm^{-1} zu beobachten.

Das Löslichkeitsverhalten und die spektroskopischen Eigenschaften sprechen dafür, daß im Komplex $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$ alle drei CN-Gruppen des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden an Uran(IV)-Ionen koordiniert sind. Recht wahrscheinlich ist, daß die noch verbleibenden Cl-Liganden zugunsten des $\text{C}(\text{CN})_3$ ihre verbrückenden Funktionen aufgegeben haben, die sie im dodekaedrischen Koordinationspolyeder des UCl_4 ^{60,61) innehaben. Im Komplex der Zusammensetzung $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$ dürften Cl-Brückenbindungen mit Sicherheit auszuschließen sein.}

Zur Orientierung über die Möglichkeit, die Verbindungsklasse Cp_3UX auch auf der Basis von UCl_3X -Verbindungen darzustellen, wurde folgender Versuch unternommen:

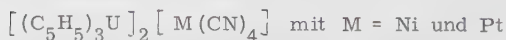
Setzt man $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$ bei Raumtemperatur mit NaCp im Verhältnis 1 : 3 in THF um, so nimmt die dunkelgrüne Lösung nach kurzer Zeit eine rotbraune Färbung an. Der isolierte, braune, metallorganische Komplex zeigt die Eigenschaften des vielfach beschriebenen Cp_3UCl ; ein Beweis mehr für die leichte Bildungstendenz und Stabilität dieser Verbindung.

Mit $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$ wurden keine Reaktionen durchgeführt. Es fanden sich auch keine Anhaltspunkte, daß nach Gleichung (8) $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_4$ gebildet werden könnte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit negativ verlaufenen Versuchen zur Darstellung von $\text{U}(\text{CN})_4$, die auf verschiedenen Wegen von BAGNALL et al.⁵⁹⁾ und KANELAKOPOULOS et al.⁴¹⁾ durchgeführt wurden.

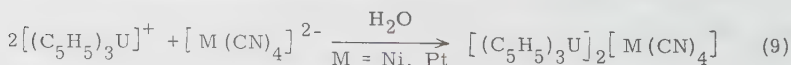
IV. Polymere metallorganische Tetracyanometallat-Komplexe des Uran(IV)

Zur Darstellung "fünffach"-koordinierter metallorganischer Uran(IV)-Systeme des Typs $[\text{trans-Y}_2\text{U(IV)} (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^{+q}$ sind in den Abschnitten I - III stets Liganden gewählt worden, die trotz Mehrzähnigkeit ein Anion : Kation -Verhältnis von 1 : 1 zulassen. Im Sinne der in Abschnitt III genannten Kriterien für ein geeignetes Ligandensystem Y innerhalb der Spezies $[\text{trans-Y}_2\text{U(IV) Cp}_3]^{+q}$ sollte eine optimale Verknüpfung immer dann gegeben sein, wenn jedes Donorzentrum eines planar oder oktaedrisch gebauten Anionkomplexes mit einer noch freien Koordinationsstelle des Uran-Ions kombinieren könnte. Außerdem sollte das zur Umsetzung mit Cp_3UCl gedachte Komplexsalz möglichst wasserlöslich, im Gegensatz zum Uran(IV)-Ion diamagnetisch, sowie infrarot- und Raman-spektroskopisch gut identifizierbar sein. Berücksichtigt man weiter die in Abschn. III aufgeführten Erfahrungen mit dem trigonal-eben gebauten Tricyanmethanid-Anion, so sollten die gestellten Anforderungen besonders gut von quadratisch-planar gebauten Cyanokomplexen $[\text{M(CN)}_4]^{q-}$ erfüllt werden. Hier bieten sich vor allem die leicht zugänglichen Kaliumtetracyanometallate des Nickels und seiner Homologen an.

1. Darstellungen und Eigenschaften von Komplexen des Typs



Die neuartigen Verbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2 [\text{Ni(CN)}_4]$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2 [\text{Pt(CN)}_4]$ lassen sich glatt nach der in den Abschnitten I und III beschriebenen Fällungsmethode gemäß Gleichung 9 darstellen.



In beiden Fällen entstehen in Wasser unlösliche, polykristalline Niederschläge von grüner Farbe, die sich nach längerem Waschen mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum analysenrein erhalten lassen. Der Nickelkomplex läßt sich analog wie das in III beschriebene $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$ auch in THF und DME (= Äthylenglykoldimethyläther) darstellen und gleichfalls in analysenreine Form bringen. Die erwartete Reaktion von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $K_2[Pt(CN)_4]$ in THF (zwischen 20 und 80°C) findet jedoch nicht statt.

Die hier erhaltenen Tetracyanometallat-Komplexe sind sämtlich äußerst luftempfindlich, in allen unpolaren und polaren organischen Medien sowie auch in Wasser unlöslich, zeigen kein Schmelz- und Sublimationsverhalten und zersetzen sich thermisch ab ca. 250 (Nickel-Komplex) bzw. 300°C (Platin-Komplex). Diese Eigenschaften gleichen formal denen der $Cp_3U[C(CN)_3]$ -Komplexe und lassen auf einen polymeren Bau schließen. Auch die Metallanalysen bestätigen, daß die Reaktion von $[(C_5H_5)_3U]^+$ mit $[Ni(CN)_4]^{2-}$ im Sinne von Gleichung 9 im Verhältnis 2 : 1 stattfand.

2. Magnetische Eigenschaften

Bekanntlich verhalten sich alle quadratisch-planaren Nickel(II)-Komplexe magnetisch "anomal", d.h., sie sind diamagnetisch⁶²⁾. Erst beim Abweichen von der streng quadratischen in Richtung auf eine annähernd bzw. streng tetraedrische Konformation zeigen diese sogenannten "Allogone" den für das $Ni(II)-d^8$ -System charakteristischen Paramagnetismus. Aus der bei Raumtemperatur erhaltenen Suszeptibilität pro Formelgewicht $\left\{ [(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4] : \chi_m = 4874 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} \right\}$ ergibt sich gemäß $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \chi_m \cdot T}$ ein effektives magnetisches Moment von 4,82 BM.

Läge streng tetraedrisch koordiniertes Nickel(II) mit zwei ungepaarten

Elektronen vor, so verbliebe für jedes Uran(IV)-Ion ein " μ_{eff} -Anteil" von ca. 1 BM. Im Fall von planar koordiniertem Nickel(II) ergäbe sich pro Uran(IV)-Ion ein effektives magnetisches Moment von 2,41 BM. Da das tiefste, bisher an einem Cp_3UX -System gefundene effektive Moment im Fall von $\text{X} = \text{CN}$ ca. 2,2 BM beträgt, liegt hier die Annahme von quadratisch-planar koordiniertem Nickel(II) sehr nahe.

Im Fall des homologen Platinkomplexes ist wegen der eindeutigen Bevorzugung der planaren Anordnung die tetraedrisch konfigurierte ohnehin auszuschließen.

3. Die Infrarot- und Ramanspektren

Die Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ zeigen die für η^5 -gebundene Cyclopentadienylringe charakteristischen und in Abschnitt I/2 bzw. Tab. 12 und 16 ausführlich beschriebenen C-H- und C-C-Valenz- und Deformationsschwingungen.

Beide Tetracyanometallat-Komplexe lassen sich Raman-spektroskopisch nur im Einschlußrohr vermessen und zeigen im Gegensatz zum $\text{Cp}_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ ein äußerst schlechtes Streuvermögen. Die Infrarot- und Ramanspektren von jeweils in H_2O , THF und DME dargestellten Proben des Komplexes $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ erweisen sich als praktisch identisch, so daß im folgenden nur noch das analog zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ in H_2O dargestellte Produkt betrachtet wird.

Tab. 14 und 15 enthalten die IR-Absorptionen oben aufgeführter Uran(IV)-Komplexe. An Hand der bekannten Schwingungsanalysen für die quadratisch-planaren Kaliumtetracyanometallate des Nickels⁶³⁾ und Platins⁶⁴⁾ mit D_{4h} -Symmetrie wurde versucht, eine Zuordnung zu treffen.

$[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$	$[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$	Schw. -Typ	Rasse (in D_{4h})
2285 sschw 2170 sh 2140 sst (2130 sst)	2280 sschw 2152 sst (2138 sst)	ν_{CN}	e_u
550 schw (543 st)	510 m (508 st)	ν_{MC}	e_u
437 st (433 st)	447 st (405 st)	$\int_{MCN}$	e_u
247 st 223 st 143 st	354 schw 347 schw 268 schw 220 sst 136 st 116 schw 100 st		

Tab. 14 : Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$ und $[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$ im ν_{CN}^- , $\int_{MCN}^-$ und Gitterschwingungsbereich.
In Klammer: Daten von $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Pt(CN)_4]$.

$[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$	$[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$	Schw. -Typ	Rasse (in D_{4h})
2328 m			
2157 st (2160 st) (2149 st)	2180 m (2168 st) (2149st)	ν_{CN} "	a_{1g} b_{2g}
1125 m			
490 schw			
465 schw			a_{1g}
250 schw			b_{2g}

Tab. 15 : Raman-aktive Banden (cm^{-1}) der Komplexe
 $[(C_5H_5)_3U]_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pt).
 In Klammer: Literaturdaten von $K_2[Ni(CN)_4]$ ⁶³⁾
 und $K_2[Pt(CN)_4]$ ⁶⁴⁾.

Aus der Kombination der in Tabelle 14 und 15 aufgezeichneten Schwingungen lassen sich für die einzelnen Komplexe folgende Aussagen treffen:

a) $[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$:

SWEENEY et al.⁶⁴⁾ haben beim $K_2[Pt(CN)_4]$ im CN-Valenzschwingungsbereich eine infrarot- und zwei Raman-aktive Banden der Rassen e_u (2150 cm^{-1}) bzw. a_{1g} (2168) und b_{2g} (2149) (in D_{4h} -Symmetrie) beobachtet. Im Fall des Metallorganyls sind im IR-Spektrum eine sehr schwache Bande bei 2280 cm^{-1} und eine sehr intensive bei 2152 cm^{-1} , im Ramanspektrum nur eine einzige Absorption bei 2180 cm^{-1} zu beobachten. Der Lage nach ist die jeweils starke Schwingung im IR- bzw. Ramanspektrum der Rasse e_u bzw. a_{1g} zuzuordnen. Die zweite Raman-aktive Bande (b_{2g}) sollte bei niederen Frequenzen erscheinen, ist aber

möglicherweise auf Grund des schlechten Streuvermögens von $[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$ nicht zu beobachten.

Im langwelligen Frequenzbereich des Spektrums sind letztlich die nur IR-aktiven Banden bei 510 (ν_{PtC}) und 447 (δ_{PtCN}) cm^{-1} jeweils der Rasse e_u zuzuordnen.

b) $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$:

Sowohl in den Infrarot- als auch in den Ramanspektren (Tab. 14, 15) des in drei verschiedenen Lösungsmitteln dargestellten metallorganischen Nickelkomplexes ist im CN-Valenzschwingungsbereich bei 2285 bzw. 2328 cm^{-1} eine schwache, aber dennoch von der Hauptbande bei 2140 bzw. 2157 cm^{-1} (Rasse e_u bzw. a_{1g} in D_{4h} -Symmetrie) gut abgesetzte Vorbande zu erkennen. (Im entsprechenden Platinkomplex beobachtet man diese Vorbande nur im IR-Spektrum bei 2280 cm^{-1} .)

Die beiden infrarotaktiven Absorptionen bei 550 bzw. 437 cm^{-1} sind der Ni-C-Valenz- bzw. Ni-C $\equiv$ N-Deformationsschwingung zuzuordnen und gehören beide - D_{4h} -Symmetrie vorausgesetzt - jeweils der Rasse e_u an. Entsprechend sind die nur beim Nickelkomplex zu beobachtenden, Raman-aktiven Banden bei 490 bzw. 465 cm^{-1} von der Rasse a_{1g} bzw. b_{2g} .

Die in den IR-Spektren der Komplexe $[(C_5H_5)_3U]_2[M(CN)_4]$ (M = Ni, Pt) gut erkennbaren Vorbanden im CN-Valenzschwingungsbereich deuten wie im Fall der $Cp_3U[C(CN)_3]$ -Komplexe auf eine Symmetrierniedrigung - hier nach C_{4v} - hin.

3. Die Elektronenanregungsspektren im NIR/VIS-Bereich

Wie aus Abbildung 14 hervorgeht, lassen sich die praktisch identischen NIR/VIS-Spektren der in Wasser dargestellten Tetracyanomometallat-

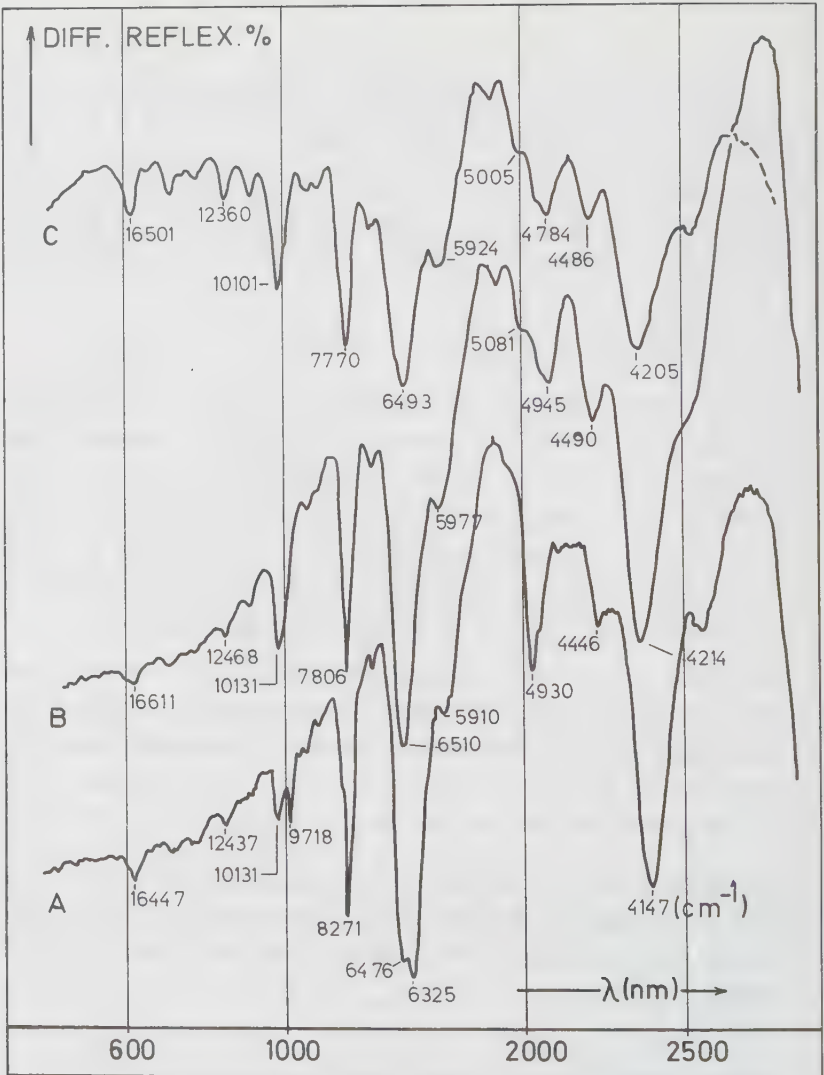


Abb. 14 : NIR/VIS-Remissionsspektren von $(C_5H_5)_3U(CN)_2$ ²⁹⁾
 (A), $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$ (B) und
 $[(C_5H_5)_3U]_2[Pt(CN)_4]$ (C).

Komplexe, $[(C_5H_5)_3U]_2[M(CN)_4]$, in guter Näherung dem Remissionspektrum des ebenfalls in Wasser erhaltenen Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-cyanids²⁹⁾ gegenüberstellen. Die entsprechenden Spektren von in THF und DME dargestelltem $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$ zeigen im übrigen keinerlei Abweichungen von dem in Abbildung 14 (B) gezeigten Spektrum der in H_2O erhaltenen Verbindung.

Da die NIR/VIS-Spektren der beiden metallorganischen Tetracyanometal-lat-Systeme mehr dem des Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-cyanids gleichen als dem des Aquo- und denen der Tricyanmethanid-Komplexe (vgl. Abb. 2/C sowie Abb. 8), scheint hier das $(C_5H_5)_3^L$ -Gerüst keinen rein trigonal-ebenen Bau mehr zu besitzen.

4. Strukturvorstellung

In Analogie zu dem in Abbildung 13a wiedergegebenen Strukturmodell für das polymere Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-tricyanmethanid läßt sich unter der Annahme einer Pseudo- D_{3h} -Konformation am Uran(IV)-Ion für die zwei neuartigen Tetracyanometal-lat-Komplexe das folgende Strukturmodell aufstellen (Abb. 15).

Angesichts der vorgegebenen Geometrien der miteinander kombinierten $(C_5H_5)_3U$ - und $M(CN)_4$ -Einheiten, ist hier nur ein quasi-ebenes Netzwerk aus M_4 -Quadraten ($M = Ni, Pt$) denkbar, in welchem sämtliche freien Koordinationsstellen des Uran(IV)-Ions koordinativ ebenso abgesättigt sind wie alle Stickstoffatome. Schwingungs- und NIR/VIS-spektroskopische Befunde zeigen allerdings, daß die $(C_5H_5)_3U$ -Einheiten in Abbildung 15 wahrscheinlich im M_4 -Quadrat nicht zentrisch angeordnet sind und selber einen schwach trigonal-pyramidalen Bau aufweisen.

Eine recht ähnliche Struktur wie die in Abbildung 15 vorgeschlagene hat im übrigen die Verbindung " $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ "⁶⁵⁾, d. h.

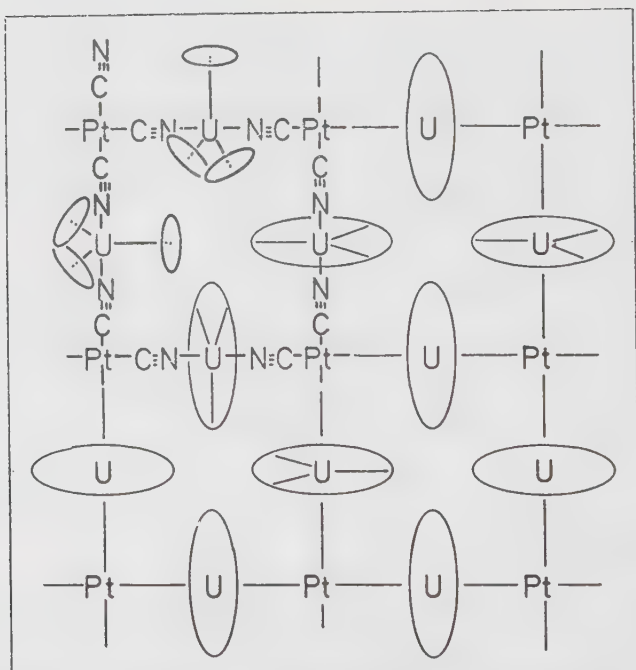


Abb. 15 : Strukturvorschlag für die Komplexe



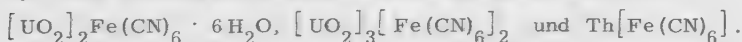
(Aufsicht auf die angenommene Ebene, in der alle U- und Pt- bzw. Ni-Atome liegen.)

" $[Ni(II)(CN)_{4/2}][Ni(II)(CN)_{4/2}(NH_3)_2] \cdot 2C_6H_6$ ". In der Ebene dieses zweidimensionalen Polymeren liegen alternierend - und über CN-Brücken miteinander verknüpft - quadratisch planar und oktaedrisch koordinierte Ni(II)-Ionen vor. Das C_6H_6 -Molekül besetzt die relativ großen Hohlräume des Gitters.

V. Metallorganische Hexacyanoferrat-Systeme des Uran(IV)

Parallel zu den erfolgreich umgesetzten quadratisch-planaren $M(CN)_4$ -Komplexen ($M = Ni$ und Pt) boten sich ebenfalls aus der 8. Nebengruppe des PSE die Anionen $[Fe(CN)_6]^{n-}$ ($n = 3, 4$) an. Zu erwarten sind Systeme der Zusammensetzung $[Cp_3U]_3[Fe(CN)_6]$ bzw. $[Cp_3U]_4[Fe(CN)_6]$ mit einem Koordinationsverhältnis von 6 : 6 bzw. 8 : 6. Im letzteren Fall sollte ein ideal dreidimensional vernetztes System nicht möglich sein. Ein Ausweichen des Systems nach einem Koordinationsverhältnis von 6 : 6 könnte demgegenüber die Zusammensetzung $K[Cp_3U]_3[Fe(CN)_6]$ bewirken.

Interessant erschien die Wahl der Hexacyanoferrate auch angesichts einer Arbeit von AYERS und WAGGONER⁶⁶⁾ über die Darstellung von Uranyl- und Thorium(IV)-hexacyanoferrat-Systemen wie z. B.



1. Darstellung und Eigenschaften

Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_4[Fe(CN)_6]$ läßt man im Verhältnis 1 : 3 bzw. 1 : 4 eine klare, wäßrige Lösung von $(C_5H_5)_3UCl$ zutropfen. Das zunächst noch kolloidal in Wasser gelöste rotbraune bzw. gelbgrüne Fällungsprodukt läßt sich durch THF-Zugabe vollständig ausfällen und nach Abdekantieren von der überstehenden farblosen Lösung, raschem Waschen mit Wasser und Trocknen im HV als dunkelroter bzw. dunkelgrüner Festkörper erhalten.

Ein alternativer Darstellungsversuch im organischen Medium { analog der Darstellung von $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$ } war hier nicht erfolgreich. IR- und 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen führten stets zu den Spektren der Ausgangsverbindungen.

Die C-, H-, N-Analysen der sowohl kalium- als auch wasserhaltigen (trotz längerem Trocknen im HV bei $+50^{\circ}\text{C}$) Produkte stimmen in keinem Fall mit den Werten berechneter Komplexe des Typs $\text{K}_1[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_m[\text{Fe}(\text{CN})_6]_n \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ($l = 1-3$; $m = 1-4$; $n = 1-2$; $p = 1-6$) überein. Desgleichen entsprechen die Metallwerte keinem der oben angegebenen Verhältnisse. Beide Produkte sind in kolloidaler Lösung wie auch in fester Form sehr luftempfindlich; das in kolloidaler Form gelbgrün gefärbte Produkt nimmt dabei eine ähnlich rotbraune Farbe an wie das Reaktionsprodukt von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit Cp_3UCl . Die Verbindungen erweisen sich ebenso wie die Tetracyanometallat-Komplexe in organischen Medien als unlöslich, zeigen weder Schmelz- noch Sublimationspunkt und zersetzen sich oberhalb 200°C .

2. Diskussion der Meßergebnisse

Die besten Aussagen für eine Charakterisierung der Komplexe liefern die IR-Spektren.

Aus einem Vergleich der spektroskopischen Daten der Ausgangsverbindungen mit denen der Reaktionsprodukte ergibt sich: Die in den Spektren beider Verbindungen enthaltenen starken Wasserbanden bei $3600 - 3200$ und 1620 cm^{-1} sprechen für das Vorliegen von Wasseraddukten.

η^5 -gebundene Cyclopentadienylringe erkennt man an den folgenden, in Tab. 16 wiedergegebenen charakteristischen Absorptionen:

Schw. - Typ	Fe (III)-Komplex		Fe (II)-Komplex
ν_{CH}	2960 m	2932 m	2940 schw
ω_{CC}	1460 schw	1440 schw	1441 m
	1345 schw		1362 schw-m 1325 schw
ν_{CC}	1102 m, br		1100 m, br
	1262 m		1262 m
δ_{CH}	1022 schw 997 schw 930 sst		1018 sst
γ_{CH}	845 m	802 m-st	792 sst

Tab. 16 : Absorptionen (cm^{-1}) der Cyclopentadienylringe in den Umsetzungsprodukten von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{K}_4[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$.

Den komplex gebundenen Hexacyanoferrat-Liganden sind folgende charakteristische IR-Absorptionen (Tab. 17) zuzuordnen:

Schw. -Typ	Rasse (O_h)	Fe(III)-Komplex	Fe(II)-Komplex
ν_{CN}	t_{lu}	2072 sst, br	2060 sst, br
ν_{MC}	t_{lu}	596 sst	596 sst
δ_{MCN}	t_{lu}	475 sst, br	491 st, br 470 st, br

Tab. 17 : Charakteristische Frequenzen der Hexacyanoferrat-Liganden in den Umsetzungsprodukten von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

In Übereinstimmung mit den nicht-metallorganischen Uranyl- und Thorium (IV)-Systemen, $[\text{UO}_2]_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{UO}_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, von AYERS und WAGGONER⁶⁶⁾ zeigen die Umsetzungsprodukte mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ jeweils nur eine einzige scharfe Absorption ($\nu_{1/2} \approx 150 \text{ cm}^{-1}$) im CN-Valenzschwingungsbereich. Da es sich um relativ breite Absorptionen handelt, ist grundsätzlich die Überlagerung von Banden verschiedener Rassen möglich. Keine Ähnlichkeiten ergeben sich mit den sehr bandenreichen ν_{CN} -Spektren der Kaliumhexacyanoferrate⁶⁷⁾.

Es zeigt sich aber, daß die ν_{CN} -Frequenzen - wie auch im Fall der Uranyl- und Thorium (IV)-Komplexe - gegenüber denen der Kaliumsalze um ca. 20 cm^{-1} hypsochrom verschoben sind.

Entsprechende Verschiebungen beobachtet man auch im M-C-Valenz- und M-C-N-Deformationsschwingungsbereich. Eine Vergleichsmöglichkeit mit den Komplexen $[\text{UO}_2]_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{UO}_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entfällt, da nur deren ν_{CN} -Spektren mitgeteilt worden sind⁶⁶⁾.

Die 5f-5f-Ligandenfeldübergänge des Uran(IV)-Ions im Fall des metallorganischen Eisen(II)-Uran(IV)-Systems werden im Bereich von 2000 - 900 nm stark von den elektronischen Übergängen des d^6 -Systems $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ⁶²⁾ (z. B. bei 1930, 1830, 1446, 1183 und 1000 nm) überlagert. Das Spektrum des metallorganischen Eisen(III)-Komplexes, welches im charakteristischen f-f-Übergangsbereich nicht durch Elektronenübergänge innerhalb der Sphäre des Eisen(III)-Ions gestört ist, zeigt dagegen nur mehrere ungewöhnlich breite Banden bei 1923, 1540, 1195 und 1100 nm.

Strukturvorstellung:

Die erhoffte Bildung dreidimensional vernetzter Komplexe - wie in Abb. 16 dargestellt - läßt sich hier nicht schlüssig bestätigen. Aus den

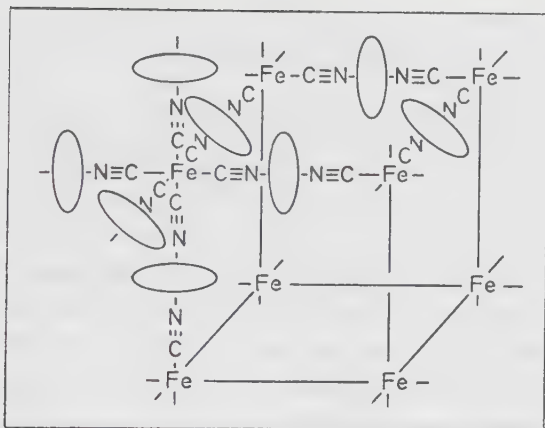


Abb. 16 : Erwartete dreidimensional polymer verknüpfte Komplexe bei der Reaktion von $[(C_5H_5)_3U]^+$ mit $[Fe(CN)_6]^{n-}$ ($n = 3, 4$). Die $(C_5H_5)_3U$ -Einheiten werden durch Ellipsen symbolisiert.

C-, H-, N- und Metallanalysen sind keine definitiven Aussagen zu erwarten, da Möglichkeiten der Clathratbildung (H_2O) und des Einbaus von Kalium-Ionen bestehen. Die IR-Spektren hingegen sprechen durchaus für das Entstehen der erwarteten Komplexe. Eine sterische Hinderung durch die sperrigen $(C_5H_5)_3U$ -Gruppen ist bei der Ausbildung der dreidimensionalen Verknüpfung nicht zu erwarten. Es ist aber denkbar, daß solchermaßen vernetzte Systeme durch den Angriff von Wassermolekülen in kleinere Komplexeinheiten zerlegt werden.

VI. Carbonylmetallat-Systeme des Uran(IV)

Ersetzt man in der Verbindungsklasse Cp_3UX den Liganden X durch Carbonylmetallatreste $\text{M}'(\text{CO})_m$ so sollten Verbindungen erhalten werden, in denen jeweils der Komplex eines d-Elementes mit dem Komplex des f-Elementes U verknüpft ist. Die Bindung sollte entweder über eine Metall-Metall und/oder eine bzw. mehrere CO-Brückenbindungen erfolgen. Neben einer Vielzahl von derartigen "d-d-Systemen" $\text{R}_n\text{MM}'(\text{CO})_m$ ⁶⁸⁾ gibt es nur sehr wenige f-d-Kombinationen, in denen das f-Element überdies noch der Lanthanoiden-Reihe entstammt.

CREASE und LEGZDINS^{69, 70)} berichteten 1973 über die gelungene Darstellung carbonylüberbrückter Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cp}_2\text{LnWCp}(\text{CO})_3$ (Cp = C_5H_5 und, bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$; Ln = Yb, Er, Ho, Dy) mit vermuteter Kettenstruktur, sowie über Säure-Basen-Addukte Cp_3LnB der Lewis-Säure Cp_3Ln und den hier als Lewis-Basen wirkenden reinen bzw. durch NO- oder Cp-Gruppen substituierten Metallcarbonylen.

Kurz erwähnt werden auch die nur in Lösung beobachteten Addukte der Zusammensetzung $[(\text{Mn}(\text{CO})_5)_x\text{LnBr}_y]$ ($x + y = 2, 3$) und die in fester Form isolierte Verbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 = \text{Acetylacetonat}$)⁷⁰⁾.

Ähnliches wie für die Zweikernsysteme gilt auch für die Cluster-Komplexe vom Typ $\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_m]_n$. Der großen Zahl von bekannten Kombinationen mit z.B. M = Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn und M' = Fe, Co, Mn, Re⁶⁸⁾ stehen bis jetzt nur drei - zudem unzureichend beschriebene - "f-d-Systeme" gegenüber: $\text{U}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_4$ ⁷¹⁾, $\text{Er}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3 \cdot 4\text{THF}$ ⁷²⁾ und $\text{Er}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁹⁾.

1. Reaktion von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ in Wasser

Nach KING ⁷³⁾ ist eine Reaktion von $(C_5H_5)_3UCl$ zu einem Komplex $(C_5H_5)_3U[M'(CO)_m]$ am ehesten mit dem stark nucleophilen Agens $[Mn(CO)_5]^-$ zu erwarten. HIEBER und SCHROPP ⁷⁴⁾ gelang damit die Fällung der Komplexe $[Co(C_5H_5)_2][Mn(CO)_5]$, $[Cr(C_6H_6)_2][Mn(CO)_5]$ und $[M(C_{12}H_8N_2)_3][Mn(CO)_5]$ ($M = Ni(II), Fe(II); C_{12}H_8N_2 =$ (o-phen) = o-phenanthrolin) aus einer stark alkalischen, wäßrigen Lösung.

Tropft man nach der in Kap. I - V beschriebenen Fällungsmethode eine klare, wäßrige Lösung von $[(C_5H_5)_3U]^+Cl^-$ zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von $Na^+[Mn(CO)_5]^-$ zu, so bildet sich nach einiger Zeit ein einheitlich grüner Niederschlag. Dieser Niederschlag läßt sich in Wasser kurzzeitig unzersetzt handhaben und somit auf der Fritte mit wenig Wasser auswaschen. Qualitativ können nur noch die Metalle U und Mn, nicht jedoch K nachgewiesen werden. Versuche, den Niederschlag zum Zweck der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie THF, Aceton, DME, Äther oder n-Pentan zu behandeln bzw. aus ihren Was-sergemischen auskristallisieren zu lassen, führten ebenso zu einer spontanen Zersetzung wie das Waschen mit einer wäßrigen $Na[Mn(CO)_5]$ -Lösung bzw. mit einer Lösung von $Mn_2(CO)_{10}$ in THF. Der grüne Komplex zerfällt auch beim vorsichtigen Trocknen über P_4O_{10} . Als Zersetzungsprodukt läßt sich stets neben einem schwarzen uranhaltigen Rückstand eindeutig $Mn_2(CO)_{10}$ nachweisen.

Das von einer wäßrigen Suspension aufgenommene IR-Spektrum (Film; Fenstermaterial: $AgCl$) zeigt neben den deutlich ausgeprägten, für $Mn_2(CO)_{10}$ charakteristischen drei CO-Valenzschwingungsbanden (2045 st, 2020 sst, 1989 st cm^{-1}) bei 800, 1000, 1100, 1260 und 1400 cm^{-1} Absorptionen mit sehr geringer Intensität, die für $\eta^5-C_5H_5$ -gebundene

Fünfringe sprechen. Das NIR/VIS-Spektrum enthält neben breiten Absorptionen bei 2300, 2100 und 1900 nm sehr sehr schwache Signale bei 1543, 1506, 1160 und 900 nm, die noch als 5f-5f-Ligandenfeldübergänge angesehen werden können. Insgesamt zeigt das Spektrum aber keine Ähnlichkeit mit dem des $(C_5H_5)_3UCl$ bzw. $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$.

Die präparativen und spektroskopischen Befunde lassen erkennen, daß die aus $[(C_5H_5)_3U]^+$ und $[Mn(CO)_5]^-$ gebildete Verbindung ähnlich instabil ist wie das von HIEBER und SCHROPP beschriebene "Salz" $[Cr(C_6H_6)_2][Mn(CO)_5]$. In beiden Fällen ist bereits bei Raumtemperatur in wäßriger Suspension die Bildung von $Mn_2(CO)_{10}$ zu beobachten. HIEBER macht hierfür die "leichte Hydrolyse von $[Mn(CO)_5]^-$ " (zum $H[Mn(CO)_5]$) und dessen anschließenden Zerfall verantwortlich. Grundsätzlich kann dieser Zersetzung zu $Mn_2(CO)_{10}$ durch Arbeiten in stark alkalischem Medium begegnet werden.

LANDGRAF ²⁹⁾ konnte allerdings zeigen, daß das primär aus $[(C_5H_5)_3U(H_2O)_2]^+$ in wäßriger, alkalischer Lösung gebildete $[(C_5H_5)_3U(OH)_2]^-$ spontan unter Abspaltung der organischen Ringliganden in Uran(IV)-oxidhydrat zerfällt, so daß hier durch Arbeiten im alkalischen Medium auch keine Stabilisierung des Komplexes " $(C_5H_5)_3UMn(CO)_5$ " erreicht werden kann.

Einen Komplex $(C_5H_5)_2Ti[Mn(CO)_5]$ postulieren auch COUTTS und WAILES ⁷⁵⁾ bei der Fällung von $[Mn(CO)_5]^-$ mit $[(C_5H_5)_2Ti(H_2O)_n]^+$ in Wasser. Angesichts des Vorliegens zweier unbesetzter Koordinationsstellen im $[Cp_3U]^+$ -Kation muß im Fall von " $(C_5H_5)_3UMn(CO)_5$ " die Bildung von Polymeren diskutiert werden.

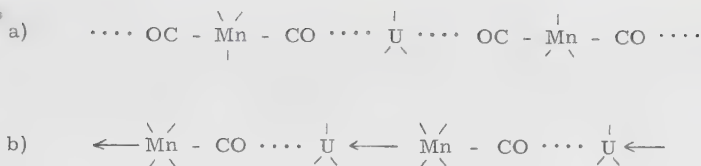


Abb. 17 : Resultierende mögliche Strukturvorschläge
aus der Reaktion von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]^+$ mit
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$.

Abb. 17 zeigt als Strukturvorschläge zwei Isocarbonylkomplexe mit polymerer Kettenstruktur. Beide Prototypen kann man sich auch als Vier- und Sechsringe vorstellen. Da ohne Gegenwart von Wasser eine Zersetzung des Komplexes nicht ausgeschlossen werden kann, sind Mitwirkung von Koordinationswasser und evtl. Wasserstoffbrückenbindungen beim Zustandekommen der Polymeren denkbar.

Sowohl für die in den Strukturvorschlägen enthaltenen Isocarbonylbrücken- als auch für Metall-Metall-Bindungen gibt es in der Literatur schon gewisse "Vorbilder".

Isocarbonyl-Brückenbindungen des neuartigen Typs $\text{M} \cdots \text{O} \equiv \text{C} - \text{M}'$ sind kürzlich röntgenographisch im $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)⁷⁶⁾ nachgewiesen, u. a. auch von CREASE und LEGZDINS für $\text{Cp}_2\text{LnWCp}(\text{CO})_3$ ⁶⁹⁾ sowie von BEHRENS und SCHAPER für Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_2]_2$ ($\text{L} = \text{Malein- oder Fumarsäure-dialkylester}$; Alkyl = Methyl, Äthyl, n-Butyl)⁷⁷⁾ postuliert worden.

BRAUNSTEIN und DEHAND⁷⁸⁾ konnten für die in THF dargestellten Systeme $[\text{M}' - \text{M} - \text{M}']^-$ mit $\text{M} = \text{Au}(\text{I})$ und $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ durch IR-Untersuchungen im

ν_{CO} - und ν_{MM} -Frequenzbereich lineare Kettenstrukturen mit Metall-Metall-Bindungen nachweisen. Von diesen Gold(II)-Komplexen erwies sich beim Waschen mit Wasser nur $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{OC})_5\text{Mn-Au-Mn}(\text{CO})_5]$ als ausreichend stabil.

2. Umsetzung von Cp_3UCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in organischen Lösungsmitteln

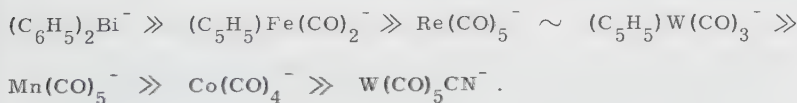
Die Umsetzungen von Cp_3UCl mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ laufen in THF keineswegs so spontan ab, wie die unter VI/1 beschriebene Reaktion in Wasser. Nach Vereinigung der äquimolaren Lösungen bei -60°C ergab sich erst nach längerem Rühren bei -10°C eine fortschreitende Trübung (NaCl - bzw. TlCl -Bildung); die Farbe veränderte sich dabei nach Dunkelrot. Demgegenüber fand in Benzol keine Reaktion zwischen $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ statt.

Obwohl in THF-Lösung ganz offensichtlich eine Reaktion abläuft, gelang es nicht, das metallorganische Reaktionsprodukt rein in Lösung oder gar in fester Form zu isolieren: Trotz besonderer Vorkehrungen (vgl. exper. Teil) während des Filtrierens entstehen bereits merkliche Mengen an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. In Übereinstimmung hiermit zeigen die IR-Spektren der in Cyclohexan gelösten bzw. in Nujol aufgeschlämmten Produkte im ν_{CO} -Schwingungsbereich nur die für die zweikernigen Metallcarbonyle $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁷⁹⁾ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^{79, 80)} charakteristischen Absorptionen (vgl. Tab. 18). In den KBr-Spektren, insbesondere denen der Umsetzungsprodukte von Cp_3UCl mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, sind außerdem noch sehr schwach strukturierte Banden bei 1400, 1260, 1100, 1020, 840 und 800 cm^{-1} zu erkennen, die auf η^5 -gebundene Cyclopentadienylringe schließen lassen. Nicht geklärt werden kann, ob diese Absorptionen von nicht umgesetztem Cp_3UCl herrühren können. Zieht man im Vakuum

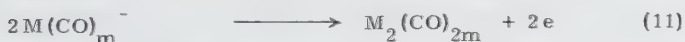
alles $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ab, so bleibt ausschließlich ein schwarzer, U-, C- und H-haltiger Rückstand übrig. Ähnliche Erfahrungen wurden schon früher bei der Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$ mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in THF gemacht ¹⁶⁾.

Interessanterweise führt somit die Umsetzung von Cp_3UCl mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in H_2O und THF hinsichtlich Farbe, Löslichkeitsverhalten und Zersetzungsprodukt zu unterschiedlichen Verbindungen. Es liegt nahe, daß in THF aus dem dort vorliegenden trigonal-pyramidalen Cp_3UCl wieder das trigonal-pyramidale 1:1-Addukt, in H_2O dagegen aus dem trigonal-planaren $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation ein trigonal-planares Produkt mit polymerem Bau entsteht. Bemerkenswert ist auch, daß beide Produkte außerordentlich labil sind, wobei sie nicht in die Ausgangsmaterialien zerfallen, sondern $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und ein bislang nicht näher untersuchtes uranhaltiges Produkt bilden. Die ansonsten bemerkenswert stabile Cp_3U -Einheit wird hier zerstört.

KING et al. ⁸¹⁾ haben auf der Grundlage bestimmter Kriterien, wie der Messung der polarographischen Halbstufenpotentiale für die Oxydation von Carbonylmetallatanionen zu ihren Dimeren sowie deren Reduktion eine "Nucleophilitätsreihe" aufgestellt. Folgender Ausschnitt sei kurz wiedergegeben:



Da offensichtlich mit der eigentlichen "Substitutionsreaktion" (10) immer eine Redoxreaktion (11) konkurriert,



(S = Substrat)

erscheint es denkbar, durch folgende Maßnahmen der "Substitutionsreaktion" zum Vorrang zu verhelfen:

- a) Wahl eines geeigneten Carbonylmetallatanions:
Erhöhung der Stabilität und Reaktivität durch Einführen von Cp- und NO-Gruppen in die reinen Carbonylmetallatanionen.
- b) Im Fall eines negativ geladenen Substitutionsprodukts:
Wahl eines geeigneten großvolumigen Gegenkations, wie z. B. $[(C_2H_5)_4N]^+$ und $[(n-C_4H_9)_4N]^+$.
- c) Optimale Wahl der austretenden Gruppe Y^- :
So tragen z. B. Substrate mit Br^- als austretende Gruppe zur Stabilität des Substitutionsprodukts mehr bei als solche mit Cl^- ⁷⁸⁾.

In den unter VI/1, 2 geschilderten Umsetzungen von Cp_3UCl mit den schwach nucleophilen Carbonylmetallatanionen $Mn(CO)_5^-$ und $Co(CO)_4^-$ scheint die Redoxreaktion zu $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. $Co_2(CO)_8$ mehr Gewicht zu besitzen als die vorangegangene "Substitutionsreaktion".

Nicht ohne weiteres zu verstehen ist allerdings die geglückte Darstellung von Mehrkernkomplexen des Typs $Ln(U)[M'(CO)_m]_n$ ^{69, 71, 72)}.

3. Zur Existenz der Komplexe $U[Mn(CO)_5]_4$ ⁷¹⁾ und $U[Co(CO)_4]_4$

Umfangreiche eigene Versuche der Nacharbeitung des interessanten Komplexes $U[Mn(CO)_5]_4$ nach einer Vorschrift von BENNETT, BRUCE und STONE ⁷¹⁾ ergaben das folgende Bild:

Bei der Reaktion von UCl_4 mit "in situ" dargestelltem $Na[Mn(CO)_5]$ erfolgte in THF - wie beschrieben - ein Farbumschlag von Grün nach

Rot. Entgegen der Vorschrift ließ sich jedoch der gebildete Komplex nicht ohne Zersetzung isolieren. Nach persönlicher Kontaktaufnahme mit einem der Autoren ⁺⁾ wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Umsetzung bei tiefen Temperaturen, Ausfällung des Reaktionsproduktes bei -20°C aus THF/n-Pentan- bzw. Aceton/n-Pentan-Gemischen und Extraktion mit n-Pentan ergaben wiederum hohe Anteile an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Tabelle 18 zeigt u. a. die IR-Absorptionen des aus Aceton/n-Pentan ausgefällten Reaktionsproduktes. Wie leicht zu erkennen ist, sind die Banden bei 2051, 2018 und 1987 cm^{-1} des in Nujol vermessenen Produktes mit Sicherheit entstandenem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zuzuschreiben. Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist nicht ohne weiteres zu erkennen.

Setzt man UCl_4 mit $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bei -30°C im Molverhältnis 1 : 4 in THF bzw. bei 10°C in Benzol um, so läßt sich nur im ersten Fall - unter beginnender Zersetzung - durch Zugabe von n-Pentan ein dunkelrotes Produkt ausfällen und durch vorsichtiges Trocknen im Ölpumpenvakuum auch in fester Form erhalten. In Benzol hingegen fand - wie sich IR-spektroskopisch verfolgen ließ - keine Umsetzung statt.

Der Kohlenstoffwert des chloridfreien Komplexes weicht um ca. 1 % von dem für die Verbindung $\text{U}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ berechneten ab. Allerdings zeigt sich, daß der Komplex - laut Analysenbefund - auch noch 1 % Wasserstoff enthält.

Das IR-Spektrum des - unmittelbar nach der Darstellung - in Cyclohexan vermessenen Komplexes (Tab. 18) zeigt im CO-Valenzschwingungsbereich - die intensiven Banden betreffend - gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des von zwei verschiedenen Autorengruppen dargestellten $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ^{82, 83}. In Anlehnung an die aus den IR-Spektren getrof-

+) Prof. F. G. A. STONE (Bristol, G. B.); Prof. M. I. BRUCE (Adelaide, Austral.) ließ ein entsprechendes an ihn gerichtetes Schreiben bislang unbeantwortet.

Verbindung	Phase	IR-Frequenzen im ν_{CO} -Bereich [cm^{-1}]		
Prod. aus C/Va $\{\text{UCl}_4 + 4 \text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]\}$	KBr	2035 st	1930 sst	
	Nujol	2080 schw, 1987 sst,	2051 m, 1980 sh,	2018 sst, 1930 m
$\text{U}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_4$ 71)	Aceton	2043 m, 1969 st,	2031 m, 1936 m,	2007 st, 1895 m, 1889 sh, 1863 m
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Nujol	2043 st,	2018 sst,	1988 st
$\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 79)		1898	1863	
Umsetzungsprod. $\text{UCl}_4 + 4 \text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	Cyclohexan	2080 st,	2010 st,	1880 schw-m
$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ 82)	Hexadecan	2079 st,	2018 sst,	1994 schw
$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ 83)	Cyclohexan	2079 st,	2018 st,	1994 schw, 2032 schw, 1999 schw
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 80)	Pentan	2110 schw, 2044 sh, 2022 st,	2071 sh, 2042 st,	2069 st, 2031 schw, 2001 schw, 1991 schw, 1866 schw, 1857 schw, 1820 schw
" 69)	Nujol	2035 sh,	2015 st,	1846 sh, 1830 st
$\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 79)			1886	

Tab. 18: IR-Spektren im ν_{CO} -Frequenzbereich der Reaktionsprodukte von UCl_4 mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ im Vergleich mit ihren Ausgangs- und Zersetzungsverbindungen sowie $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ 82, 83).

fenen Aussagen beim $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, sollte auch einem gebildeten Komplex $\text{U}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4 \text{T}_\text{d}^{-82}$ bzw. Pseudo- T_d -Symmetrie ⁸³⁾ zuzuschreiben sein. In einem etwas später aufgenommenen zweiten IR-Spektrum ist ein ganz andersartiges Erscheinungsbild zu erkennen: Bandenzahl und Frequenzen - insbesondere die drei starken Absorptionen bei 2070, 2043 und 2010 cm^{-1} - stimmen jetzt sehr gut mit den bekannten Absorptionen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ überein (Tab. 18).

Interessant ist, daß das bei 95°C und 70 eV erhaltene Massenspektrum neben zahlreichen Fragmenten, die dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ zuzuordnen sind, auch ein relativ intensives Fragment bei $m/e = 325$ anzeigt, das einzig die Kombination $[\text{UCo}(\text{CO})]^+$ zuläßt.

Auf Grund der in Abschn. VI/3 geschilderten Beobachtungen scheint die von KING aufgestellte "Nucleophilitätsreihe" für Voraussagen zur Stabilität von Komplexen nur bedingt geeignet zu sein. Die beste Illustration hierfür ist, daß BRUCE et al. ⁷¹⁾ bei der Reaktion von UCl_4 mit dem stark nucleophilen Agens $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ ausschließlich den dimeren Eisen-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ erhielten, während bei der oben geschilderten Reaktion mit $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ der offenbar schon etwas beständigere Komplex $\text{U}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ faßbar ist.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die beiden miteinander "konkurrierenden" Reaktionen (10) und (11) offenbar nicht simultan nebeneinander, sondern nacheinander ablaufen. Bei allen in Abschnitt VI geschilderten Umsetzungen findet ohne jeden Zweifel eine Reaktion zwischen Cp_3UCl und dem Carbonylmetallatanion statt. Die entstandenen zwei- bzw. mehrkernigen Komplexe erweisen sich jedoch in der Mehrzahl als instabil und "disproportionieren" wahrscheinlich in das jeweils reine Metallcarbonyl und eine bislang nicht näher definierbare, noch metallorganische Uranverbindung.

VII. Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-Systeme mit rein organischen

Liganden

Neben dem Teilgebiet der Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-Systeme, Cp_3UR (R = Alkyl, Aryl, Allyl, Alkynyl und Cp), hat in den letzten Jahren auch dasjenige der uranocenhomologen "Sandwich"-Komplexe in besonderem Maße Fortschritte erbracht ⁴⁻⁶). Von den ersten gemischten Komplexen des Typs, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{M}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)$, sind diejenigen der Lanthanoiden praktisch gleichzeitig von SPIEGL ⁸⁴) und TAKATS et al. ⁸⁵) beschrieben worden. Gemischte Cp-COT-Verbindungen (COT = Cyclooctatetraen) der Actinoidenelemente sind hingegen noch nicht bekannt. Ausgehend vom Cp_3UCl sollte es möglich sein, zwei Cp_3U -Einheiten über einen C_8H_8 -Ring miteinander zu verknüpfen.

1. Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ mit K_2COT

Setzt man unter Rühren K_2COT ⁸⁶) mit der äquimolaren Menge an $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ bei -33°C in THF um, so beobachtet man mit zunehmender Farbvertiefung nach Dunkelrotbraun beginnende KCl-Bildung. Nach Beendigung der Reaktion wird vorsichtig bei -30°C filtriert. Im Rückstand ist eindeutig KCl nachweisbar. Zieht man das THF bei tiefer Temperatur langsam ab, so verbleiben im Schlenkrohr ein dunkelbraunes Kristallpulver und in der Kühlfalle eine gelbe Flüssigkeit, die IR- und massenspektroskopisch eindeutig als freies COT identifiziert wurde. Auch während des Trocknens des Fällungsproduktes, das man bei Zugabe von n-Pentan zur Reaktionslösung erhält, findet eine merkliche COT-Abspaltung statt. Durch Waschen mit Toluol bei 0°C und anschließendes Umkristallisieren in Äther erhält man schließlich in kleiner Menge ein dunkelrotbraunes, halogenfreies Pulver, welches sich mäßig in organischen Me-

dien löst und bereits nach kurzer Aufbewahrungszeit im Schlenkrohr wiederum COT-Tröpfchen absondert. Die C-, H-Analysen schwanken zwischen den für $[(C_5H_5)_3U]_2$ COT berechneten und um teilweise bis zu 12 bzw. 1,2 % niedrigeren Werten. Das Cyclooctatetraen läßt sich vollständig bei $150^\circ C$ und 10^{-4} Torr ⁺⁾ unter Erhalt eines in Spuren sublimierenden, bronzefarbenen Produkts entfernen. Die relativ hohen Werte der C-, H-Analyse sprechen gegen entstandenes $(C_5H_5)_3U$ (III).

Das IR-Spektrum des frisch vermessenen dunkelrotbraunen Komplexes erweist sich im Sinne eines hochsymmetrischen Molekülbaus gegenüber dem des $(C_5H_5)_3UCl$ als wesentlich bandenärmer. Während in diesem Spektrum (II in Abb. 18) die intensivste Absorption bei 1570 cm^{-1} liegt, wird im Spektrum von $(C_5H_5)_3UCl$ wie auch von gealterten bzw. sublimierten COT-Komplexen die intensivste Bande bei 1440 cm^{-1} erhalten. Letztere ist einwandfrei den ω_{C-C} -Schwingungen der Cyclopentadienylringe zuzuordnen. Während die Bande bei 1570 cm^{-1} für komplexgebundenes COT spricht (Tab. 19), ohne eine spezifische Aussage zur Konformation des koordinierten COT-Ringes zu machen, deutet das Fehlen von Absorptionen zwischen 1635 und 1645 cm^{-1} darauf hin, daß alle π -Elektronen des C_8H_8 -Systems delokalisiert sind bzw. zur Uran-Ring-Bindung verwendet werden.

Unmittelbar nach Ablauf der ersten (II) erfolgte von derselben Probe eine zweite IR-Messung (III). Das teilweise Verschwinden der Bande bei 1570 und Erscheinen einer neuen bei 1642 cm^{-1} bestätigt auch hiermit direkt die bereits beobachtete leichte Abspaltbarkeit von COT.

+) $133,3 \cdot 10^{-4}$ Pa.

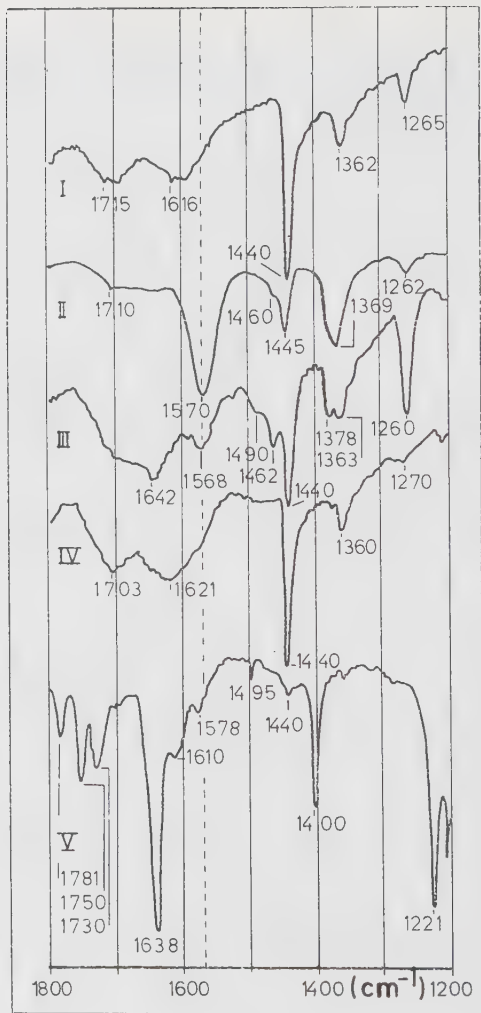


Abb. 18 : Ausschnitte aus den IR-Spektren von (C₅H₅)₃UCl (I), frisch vermessenem "[(C₅H₅)₃U]₂ COT" (II), der 30 Min. später vermessenen Probe (III), des nach Abziehen von COT sublimierbaren Rückstandes (IV) [KBr-Preßlinge] und freiem COT (V) [Film].

$\nu_{C=C}$	$C_8H_8TiC_5H_5$	C_8H_8Ln C_5H_5 (Ln=Dy, Ho)	$(C_8H_8)_2Th$	$Cp_3U-\eta^1-C_3H_5$
$\nu [cm^{-1}]$	1580	1590	1590	1588
Ref.	87	84	88	89

Tab. 19 : Charakteristische C=C-Valenzschwingungen verschiedener bekannter C_8H_8 -Komplexe mit delokalisierten π -Bindungen des C_8H_8 -Ringes und von $Cp_3U-\eta^1$ -allyl.

Im 1H -NMR-Spektrum des in THF- d_8 und Toluol- d_8 vermessenen Komplexes beobachtet man im Bereich zwischen +62 und -90°C zwei paramagnetische sowie ein "diamagnetisches" Signal im Verhältnis von ca. 7 : 1 : 1 (Tab. 20). Letzteres stimmt seiner Lage nach gut mit dem des freien COT (1,49 ppm gegen Benzol als internen Standard) überein. Das Auftreten dieses Signals steht wiederum im Einklang mit den IR-Befunden.

T [K]	Δ_{dia}	Δ_{para}	
335	1,6	10,1	23,0
323	"	10,2	23,7
299	"	10,6	25
282	"	11,2	27,5
262	"	11,8	30
243	"	12,5	33
223	"	13,4	37
203	"	14,6	42,3
183	"	15,9	46,7

Das intensivere Signal bei ca. 10 ppm entspricht in Lage und Verschiebung demjenigen des $(C_5H_5)_3UCl$ und sollte angesichts der Abwesenheit von Halogen am ehesten den sechs äquivalent gebundenen Cyclopentadienylringen des hier vermuteten Komplexes $[Cp_3U]_2COT$ zuzuordnen sein. Das schwächere paramagnetische Signal sollte dem Intensitätsverhältnis entsprechend dem komplexgebundenen C_8H_8 -Ring angehören. Das Intensitätsverhältnis der beiden temperaturabhängigen Signale deutet allerdings auch darauf hin- vorausgesetzt, daß weitere Signale im "Rauschen" des Spektrums verlorengegangen sind -, daß im Komplex nicht alle C_8H_8 -Protonen äquivalent sein können.

Im Massenspektrum sind neben mehreren ungewöhnlich hohen m/e -Werten (888, 820, 758, 689, 623, 563, 514) mit kleinen relativen Intensitäten im wesentlichen die Fragmente für Cp_3U^+ ($m/e = 433$), Cp_2U^+ (368) und CpU^+ (303) zu beobachten. Erwartungsgemäß findet sich im Spektrum kein Molekülpeak, wohl aber erweist sich der untere Bereich mit dem Spektrum des freien COT als identisch. Um den sehr "schweren" Fragmenten gerecht zu werden, muß man annehmen, daß es sich um Bruchstücke eines zweikernigen Systems handelt. Unter Berücksichtigung der nicht ungewöhnlichen Abweichung der Digitalmassenanzeige um 2- 4 Masseneinheiten in diesem Bereich, ist ausgehend von einem ersten Bruchstück $Cp_6U_2C_2H_2^+$ ($= 888 + 4$) eine fortlaufende Fragmentierung von Cp denkbar.

Diskussion der Ergebnisse:

Auf Grund der beschriebenen Befunde darf angenommen werden, daß sich

Tab. 20: Temperaturabhängigkeit der beobachteten Signale im 1H -NMR-Spektrum von $[(C_5H_5)_3U]_2C_8H_8$ (in ppm); Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; Referenzsignal: Benzol- d_6 .

bei der Reaktion von zwei Mol $(C_5H_5)_3UCl$ mit einem Mol $K_2C_8H_8$ gemäß Gleichung 12 primär ein μ -Cyclooctatetraen-bis-[tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)]-Komplex bildet.



Diese Annahme läßt sich durch folgende Beobachtungen begründen:

- Das bandenarme IR-Spektrum weist auf einen Komplex mit hochsymmetrischem Molekülbau hin (möglicherweise mit einem Symmetriezentrum).
- Im 1H -NMR-Spektrum werden nur zwei paramagnetische Signale beobachtet.
- Das Massenspektrum enthält Fragmente, die auf einen zweikernigen Komplex schließen lassen.
- Die Verbindung zersetzt sich unter Rückbildung von Cyclooctatetraen.

Während das Entstehen von C_8H_8 bei der thermischen Zersetzung bzw. im HV eindeutig für chemisch gebundenes COT spricht, tritt überraschenderweise nach Zugabe eines halben Mol UCl_4 keine Bildung von Uranocen ein. Demgegenüber ist bekannt, daß einige COT-Komplexe des Zirkoniums und Hafniums mit UCl_4 glatt zu Uranocen reagieren⁹⁰⁾.

Die leichte Bildung von COT erinnert sehr an die ähnlich leicht verlaufenden Abspaltungen von $X = Mn(CO)_5$ bzw. $Co(CO)_4$ aus den entsprechenden Cp_3UX -Komplexen (vgl. Abschn. VI). Ebenso wenig wie dort entsteht hier Cp_3U (III). So läßt sich z. B. in Gegenwart von Nicotin in Lösung nicht das bereits bekannte Nicotin-Addukt⁹¹⁾ nachweisen. Dieser Befund steht im Einklang mit den NIR/VIS-Spektren, die einwandfrei Uran(IV) anzeigen.

Da bei der Zersetzung des Metallorganyls ausschließlich das IR- und massenspektrometrisch nachgewiesene C_8H_8 entsteht, scheint der Zerfall des Komplexes anders als bei MARKS⁸⁹⁾ im Fall von $(C_5H_5)_3UR$ -Verbindungen abzulaufen. Während dort zur Bildung des entsprechenden Alkans ein Proton aus den Cyclopentadienylringen abgespalten wird, dürfte hier die Bildung von freiem COT gemäß einer "Disproportionierungsreaktion" (vgl. Gl. 11) erfolgen.

Angesichts der heute bekannten Stabilität von Cp_3UR -Verbindungen ist zu diskutieren, ob im " $[Cp_3U]_2COT$ " der COT-Ring nicht gemäß Abbildung 19 über zwei C-U- σ -Bindungen an die beiden Cp_3U -Gruppen gebunden sein könnte. Dafür spricht, daß aus sterischen Gründen die noch freie Koordinationsstelle der Cp_3U -Einheit nicht mit jedem beliebig großen Liganden in Koordination treten kann. So ist im Tris-(cyclopentadienyl)-uran(IV)-2-methylallyl der Allylligand nur η^1 - und nicht η^3 -gebunden¹¹⁾. Im Fall des $(C_5H_5)_4U$ ¹⁴⁾ erfolgt die Anlagerung eines vierten Cyclopentadienylringes an die $(C_5H_5)_3U$ -Gruppe nur dann penta-hapto (η^5), wenn alle vier Fünfringe vom Uran(IV)-Ion weiter entfernt sind als im bekannten $(C_5H_5)_3UCl$.

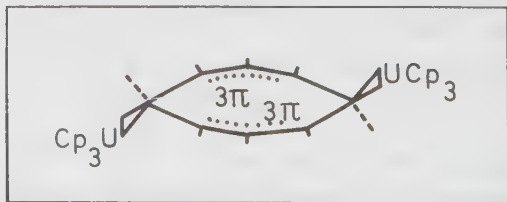


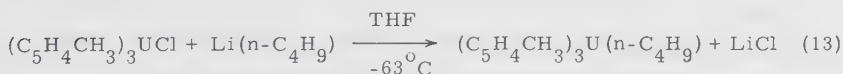
Abb. 19 : Diskutierte Strukturvorstellung für den Komplex " $[Cp_3U]_2COT$ ".

2. Tris-(methylcyclopentadienyl)-uran(IV)-n-butyl

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃UR-Komplexe (R = Alkyl, Aryl) mit einer U-C- σ -Bindung galten lange Zeit als nicht zugänglich. 1972/73 berichteten mehrere Autoren unabhängig voneinander über die gelungene Darstellung dieses Verbindungstyps^{89, 92-95}). Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde das Tris-(methylcyclopentadienyl)-uran(IV)-n-butyl dargestellt. Die Einführung von je einer Methylgruppe in die C₅H₅-Liganden sollte dabei besonders günstige Voraussetzungen für NMR-Untersuchungen bieten⁸⁴).

2.1. Darstellung und Eigenschaften

Zu einer auf -63°C abgekühlten Lösung von (C₅H₄CH₃)₃UCl in THF tropft man unter Rühren gemäß Gleichung 13 die äquimolare Menge an Li(n-C₄H₉).



Man läßt das Reaktionsgemisch sich unter Rühren auf 0°C erwärmen, filtriert und zieht vorsichtig das Lösungsmittel ab. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde in hoher Ausbeute ein rotbraunes, hochviskoses Produkt erhalten. Zur Reinigung verfährt man wie im Fall des (C₅H₅)₃U(n-C₄H₉)⁸⁹). Trotz intensiver Bemühungen konnte die viskose Masse nicht zur Kristallisation gebracht werden. NMR- und massenspektroskopisch läßt sich dieses Produkt als das gesuchte identifizieren (vgl. Abschnitt VII/2.2 und 2.5).

(C₅H₄CH₃)₃U(n-C₄H₉) löst sich ohne Zersetzung in ätherischen und aromatischen Lösungsmitteln (max. Löslichkeit in Toluol: ca. 0,08 molar) und im deutlichen Gegensatz zu seinem unmethylierten Homologen auch

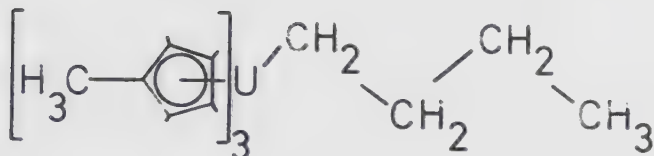
gut in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Thermisch erweist sich der Komplex als ähnlich stabil wie $(C_5H_5)_3U(n-C_4H_9)$ und zersetzt sich im Einschlußrohr unter langsamem Zerfließen ähnlich wie dieser ($130^{\circ}C$ Z) bei ca. $100^{\circ}C$ [$(C_5H_5)_3Th(n-C_4H_9) : 210^{\circ}C$ Z] ⁹⁶⁾.

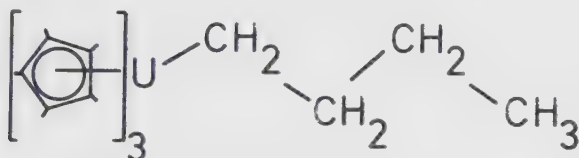
2.2. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Das 1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur, aufgenommen in Toluol- d_8 , zeigt sieben Signale, zwei mehr als der homologe, unsubstituierte n-Butyl-Komplex. In Tabelle 21 sind die sog. isotropen Verschiebungen Δ^{iso} und die relativen Intensitäten dieser zwei Komplexe einander gegenübergestellt. Als diamagnetische Referenzsysteme werden die beiden Verbindungen $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$ und $(C_5H_5)_3Th(n-C_4H_9)$ ⁹⁶⁾ herangezogen. Bezüglich des Spektrums von $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$ siehe Teil B/I/2. Im Spektrum von $(C_5H_5)_3U(n-C_4H_9)$ erscheint außer dem Singulett des Ringprotonensignals bei +1,17 ppm ein breites Multiplett der n-Butylprotonen mit dem Zentrum bei 5,78 ppm (bezogen auf Benzol als internen Standard).

α β γ δ



Δ^{iso} (ppm)	+13,3	+4,9	+8,04	+191,22	+28,22	+22,12	+12,97
rel. Int.	9	6	6	2	2	2	3



Δ^{iso} (ppm)	+9,2	+194,2	+27,8	+21,8	+12,9
rel. Int.	15	2	2	2	3

Tab. 21 : Gegenüberstellung der isotropen ^1H -NMR-Verschiebungen der Komplexe $\text{Cp}_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ mit $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ und C_5H_5 (Raumtemperatur).

Die relative Intensität jedes einzelnen Signals des Komplexes $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ stimmt gut mit der Anzahl der jeweils äquivalenten Protonen überein und führt zusammen mit den Meßdaten des unsubstituierten, von MARKS untersuchten Komplexes⁸⁹⁾ zwanglos zu obiger Zuordnung. Wie erwartet, zeigen die Protonen des direkt an das Zentralmetall gebundenen α -C-Atoms die mit Abstand größte Verschiebung.

In ihrer Temperaturabhängigkeit zeigen die Spektren von $\text{Cp}_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ mit $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ bzw. C_5H_5 gewisse Unterschiede (Tab. 22). Während die einzelnen Alkylprotonensignale der beiden Verbindungen einen

jeweils ähnlichen Gang aufweisen (Zunahme mit sinkender Temperatur)⁹⁷⁾ und sich somit zu den isotropen Verschiebungen der Boranat-Protonen in den beiden homologen Cp_3UBH_4 -Komplexen¹⁶⁾ analog verhalten, weichen nicht nur die Verschiebungen der zwei Ringprotonensignale von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, sondern auch deren Mittelwert deutlich vom Signalverlauf der Ringprotonen des unsubstituierten Komplexes ab (vgl. Teil B/ Abb. 22, 23).

T [K]	$\Delta^{\text{iso}}_{\text{Ringprotonen}}$		$\Delta^{\text{iso}}_{\text{CH}_3}$	$\Delta^{\text{iso}}_{\alpha\text{CH}_2}$	$\Delta^{\text{iso}}_{\beta\text{CH}_2}$	$\Delta^{\text{iso}}_{\gamma\text{CH}_2}$	$\Delta^{\text{iso}}_{\delta\text{CH}_3}$
365	5,49	8,29	11,09	154,22	22,62	17,52	10,82
343	5,29	8,19	11,79	161,22	22,62	17,62	11,42
320	5,04	8,09	12,64	178,22	25,82	19,22	12,32
293	4,94	8,04	13,29	191,22	28,22	22,12	12,97
285	4,69	7,84	14,04	202,22	30,82	24,22	13,67
264	4,44	7,64	15,39	219,22	34,22	26,72	14,97
243	3,79	6,79	17,89	248,22	40,02	30,82	16,92
223	3,29	5,74	20,09	279,22	45,22	35,42	19,22
201	2,89	4,19	19,52	284,22	50,92	40,92	20,82
183	-	-	-	-	-	45,92	21,72

Tab. 22 : Isotrope ^1H -NMR-Verschiebungen Δ^{iso} (in ppm) von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$. Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; diamagnetische Referenzsysteme: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Th}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ ⁹⁶⁾.

Der Abstand $\left| \Delta_{\alpha}^{\text{iso}} - \Delta_{\beta}^{\text{iso}} \right|$ zwischen den zwei Ringprotonensignalen des in den Ringen methylierten Komplexes (Tab. 22) erweist sich mit durchschnittlich 3 ppm als noch kleiner, als im Fall des in Aceton löslichen Tricyanmethanid-Komplexes (vgl. Abschn. III/2.4: 4,8 - 8,7 ppm).

Demgegenüber bewegt sich diese Differenz bei allen anderen $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Systemen zwischen ca. 30 und 80 ppm (z.B. im Fall $X = Cl$, von 31,6 ppm bei 301 K nach 76,2 ppm bei 178 K).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten bei 325,5 K erwartungsgemäß acht Signale mit den relativen Intensitäten 6:6:3:3:1:1:1:1 auf. In der folgenden Übersicht sind die erhaltenen isotropen ^{13}C -Verschiebungen den einzelnen C-Atomen des Moleküls zugeordnet. Als Zuordnungshilfe wurden hier die ^{13}C -NMR-Spektren einiger homologer $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Systeme mit herangezogen. Als diamagnetische Referenzsysteme dienten hier $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$ [Teil B/I/2], $Li(n-C_4H_9)$ [$\Delta = -10,8$ ppm gegen TMS]⁹⁸⁾ und $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ [$\Delta = -98,8$ ppm gegen TMS]⁹⁸⁾.

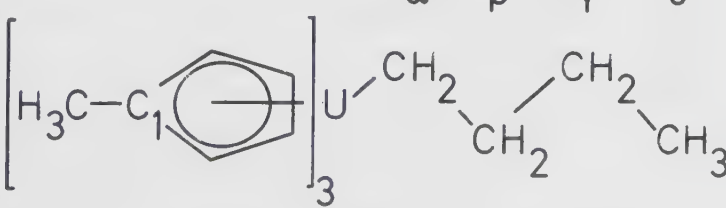
					α	β	γ	δ
								
$\Delta^{iso}_{(ppm)}$	+45,84	-99,1	-104,9	-108,3	-145,75	-80,14	-47,91	+ 0,23 ^{a)}
"	"	"	"	"	- 57,75	+ 7,86	+40,09	+88,23 ^{b)}
rel. Int.	3	3	6	6	1	1	1	1

Tabelle 23 zeigt im Bereich von +52,5 bis -80°C die Temperaturabhängigkeit der einzelnen paramagnetischen Verschiebungen.

a) Referenzsystem : $Li(n-C_4H_9)$ ⁹⁸⁾

b) " : $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ ⁹⁸⁾

$\begin{array}{c} T [K] \\ \Delta [\text{ppm}] \end{array}$	325,5	298	297,5	256	220	193
$\Delta_{\text{Ring-C}}^{\text{iso}}$	-108,3	-119,3	-120,3	-140,7	-162,5	-182,3
$\Delta_{\text{Ring-C}}^{\text{iso}}$	-104,9	-116,4	-117,2	-139,3	-162,5	-182,3
$\Delta_{\text{Ring-C}_1}^{\text{iso}}$	-99,1	-109,3	-110,4	-130,1	-151,6	-172,6
$\Delta_{\text{CH}_3}^{\text{iso}}$	+45,84	+49,73	-	+57,97	+66,12	+75,0
$\Delta_{\alpha\text{C}}^{\text{iso}}$	-145,75	-	-	-	-	-
$\Delta_{\beta\text{C}}^{\text{iso}}$	-80,14	-106,44	-	-	-135,55	-149,12
$\Delta_{\gamma\text{C}}^{\text{iso}}$	-47,91	-	-	-	(-4,88)	(-4,86)
$\Delta_{\delta\text{C}}^{\text{iso}}$	+0,23	+0,42	-	+0,52	+0,3	-1,04

Tab. 23 : Temperaturabhängigkeit der isotropen ^{13}C -NMR-Verschiebungen Δ^{iso} (in ppm) von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$. Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; diamagnetische Referenzsysteme: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$ und $\text{Li}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$.

Wie aus Tabelle 23 ersichtlich ist, konnten nur in einem Fall ($T = 325,5 \text{ K}$) alle Alkyl-Kohlenstoffatome erfaßt werden. Die in den einzelnen Spektren bruchstückhaft erhaltenen Signale für die n-Butylgruppe werden versuchsweise auf Grund ihrer Verschiebungen zugeordnet. Andere Kombinationen sind bei den Temperaturen 298 - 193 K nicht auszuschließen. Im Gegensatz dazu können alle erhaltenen Signale für die Ring- und Methylkohlenstoffatome genau zugeordnet werden. Die Temperaturabhängig-

keit der Verschiebung des Methyl-C-Atoms ist in guter Übereinstimmung mit zahlreichen Befunden im Fall der CH_3 - ^1H -Kernresonanzen bemerkenswert schwach. Bei 297,5 K wurde für das Methyl-C-Atom auf Grund eines nicht-rauschenkoppelten Spektrums kein Signal erhalten. Weitere Betrachtungen von isotropen ^{13}C -NMR-Verschiebungen an verschiedenen anderen Cp_3UX -Systemen ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) werden in Teil B/I/3 angestellt.

2.3. Die Schwingungs- und Elektronenanregungsspektren

Weniger aussagekräftig als die erhaltenen NMR-Spektren ist das IR-Spektrum. Das im Gegensatz zum $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ ⁹⁵⁾ wesentlich bandenreichere Spektrum zeichnet sich gegenüber den Spektren verschiedener $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Verbindungen (Tab. 8 und 12) besonders dadurch aus, daß die sonst schwachen Absorptionen der Ring-Methyl-Gruppen mit hoher Intensität erscheinen. Die Ursache liegt wohl in der teilweisen Überlagerung mit den Schwingungen des n-Butyl-Liganden.

Insgesamt werden folgende Zuordnungen getroffen ⁹⁵⁾:

C-H-Valenzschw.: 2960 sst ($\nu_{\text{CH}_3 \text{ as.}}$), 2930 sst ($\nu_{\text{CH}_2 \text{ as.}}$),
2870 sst ($\nu_{\text{CH}_3 \text{ sym.}}, \nu_{\text{CH}_2 \text{ sym.}}$) cm^{-1} .

"Ring-Skel."-Schw.: 1462 st, 1457 st, 1378 st (alle ω_{CC}) cm^{-1} .

C-H-Def.-Schw.: 1075 sst, 1050 sst, 1038 sst (alle σ_{CH}) cm^{-1} .
848 st, 840 sh, 775 sst (alle γ_{CH}) cm^{-1} .

Ebenfalls sehr intensiv sind die σ_{asCH_3} -Schwingungen bei 1496 und die $\nu_{\text{U-C}}$ -Schwingungen bei 420 cm^{-1} ^{95, 99)}. Die Absorptionen bei 1240

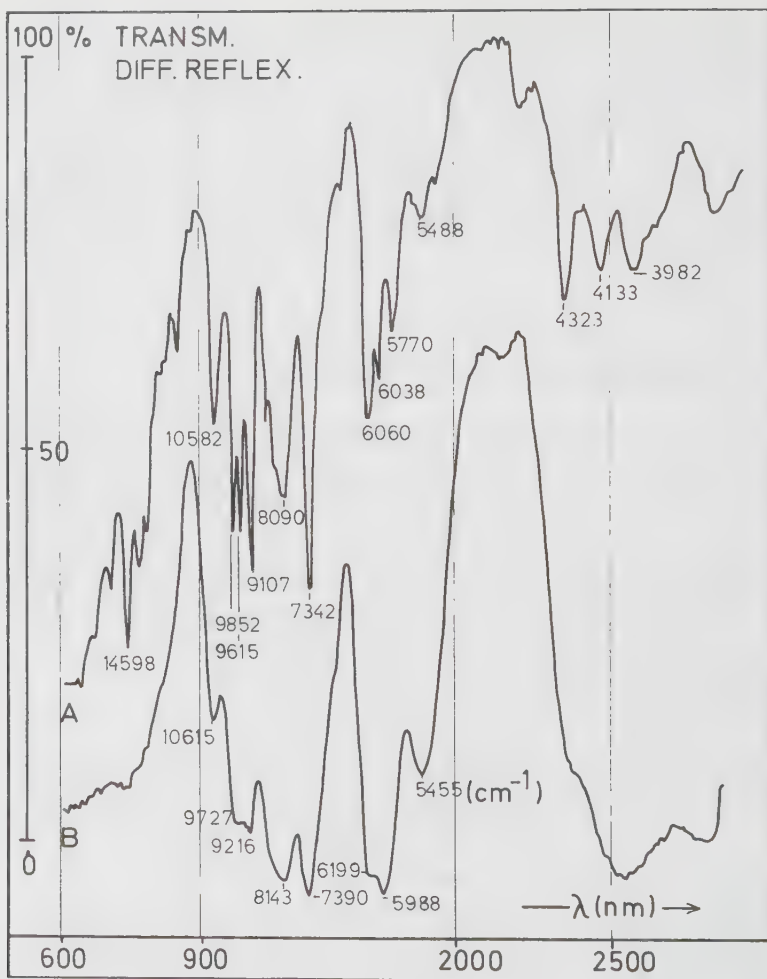


Abb. 20 : NIR/VIS -Spektren von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$.

(A : in Benzol; B : Remissionsspektrum)

und 1260 cm^{-1} (beide vom Schw. -Typ CH_3 -wag.) ⁹⁹⁾ hingegen zeigen nur mittlere Intensitäten.

Das NIR/VIS -Spektrum in Abbildung 20 ist gut mit einem trigonal-pyramidalen Molekülbau zu vereinbaren, wie er auch kürzlich für das $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ röntgenographisch ¹²⁾ gefunden worden ist (Abb. 21).

2. 4. Bindung und Struktur

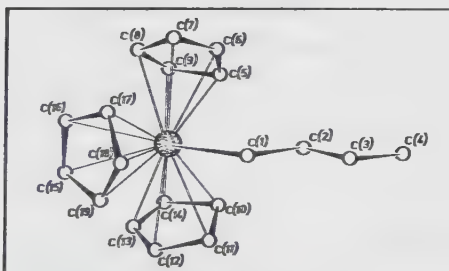


Abb. 21 : Struktur des Komplexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ ¹²⁾

Die wichtigsten kristallographischen Abstände in der Struktur in Abbildung 21 sind:

U - C (1)	:	242,6	pm	U - C (1) - C (2)	:	128,5 ^o
U - C (2)	:	352	pm	C (1) - C (2) - C (3)	:	123,3 ^o
C (1) - C (2)	:	145	pm	C (2) - C (3) - C (4)	:	116,3 ^o
C (2) - C (3)	:	148	pm			
C (3) - C (4)	:	150	pm			

Besonders auffällig ist, daß die Bindungswinkel des n-Butyl-Liganden in abgestufter Weise von dem erwarteten Wert für sp^3 -hybridisierte C-

Atome (von $109^{\circ}28'$) abweichen. Dieser Umstand erschwert auch die sachgerechte Wahl einer diamagnetischen Standardverbindung zur Auswertung der ^{13}C -NMR-Befunde. Wie ein Vergleich der Röntgenstrukturdaten der Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) mit denjenigen der unsubstituierten Komplexe außerdem zeigt ⁹⁹⁾, werden die Bindungsabstände und Winkel innerhalb des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ -Liganden durch die Substitution nur ganz unwesentlich beeinflusst.

Die oben angegebenen Bindungsabstände und Winkel dürften somit im wesentlichen auch für das $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ zutreffen (Abstand Verknüpfungs-C -zum Methyl-C-Atom : $148,7 - 149,1 \text{ pm}$) ⁹⁹⁾.

Ähnlich wie im bereits diskutierten Fall des Cp_3UCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) ¹⁶⁾ kann allerdings erwartet werden, daß die freie Drehbarkeit der Fünfringe durch die sperrigen Methylgruppen stark behindert ist.

2.5 Das Massenspektrum

Das bei 70 eV und 40°C aufgenommene Massenspektrum zeigt neben den in Tabelle 24 aufgeführten n-Butyl-freien Fragmenten den Molekülpeak für das $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ und bestätigt damit die richtige Zusammensetzung (Massenpeaks, die noch auf die Ausgangsverbindung $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$ deuten könnten, wurden im Spektrum nicht gefunden.)

m/e	Ion	rel. Int.
532	$(C_5H_4CH_3)_3U(n-C_4H_9)^+$	29
475	$(C_5H_4CH_3)_3U^+$	49
474	$(C_6H_6)(C_5H_4CH_3)_2U^+$	31
461	$(C_5H_5)(C_5H_4CH_3)_2U^+$	29
396	$(C_5H_4CH_3)_2U^+$	14
395	$(C_6H_6)(C_5H_4CH_3)U^+$	95
394	$(C_6H_6)_2U^+$	100
317	$(C_5H_4CH_3)U^+$	18
316	$(C_6H_6)U^+$	58

Tab. 24 : Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(C_5H_4CH_3)_3U(n-C_4H_9)$.

Das generelle Fehlen von $n-C_4H_9$ -haltigen Fragmenten deutet an, daß in Übereinstimmung mit Beobachtungen von MARKS⁸⁹⁾ und TSUTSUI¹⁰⁰⁾ die Uran-Alkyl-Bindung im Komplex am labilsten ist. Sehr bemerkenswert ist das Auftreten mehrerer Fragmente, die offensichtlich den Liganden C_6H_6 bzw. C_5H_5 enthalten. Metastabile Peaks konnten im vorliegenden Fall nicht gefunden werden; auf ein mögliches Fragmentierungsschema wird im Zusammenhang mit den Massenspektren weiterer $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Systeme in Teil B, Abschnitt II eingegangen.

B. SPEZIELLER TEIL

I. Vergleichende Betrachtung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen des Typs Cp_3UX ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ und C_5H_5)

Zur sachgerechten Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Uran(IV)-Organyle, Cp_3UX , ist auch die Kenntnis der NMR-Daten der homologen, diamagnetischen Thorium(IV)-Komplexe notwendig. Die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$ ¹⁰¹⁾ wurde ebenso wie das erstmals hier beschriebene $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$ auf dem folgenden von der Literaturvorschrift abweichenden Wege dargestellt.

1. Darstellung und Eigenschaften der diamagnetischen Bezugssubstanzen

Setzt man ThCl_4 mit $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ im Verhältnis 1 : 3 längere Zeit in siedendem Benzol um, filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert anschließend mit n-Pentan, so erhält man in ca. 40%iger Ausbeute weißes, analysenreines $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$ sublimiert ca. 30°C unterhalb der Sublimationstemperatur des unmethylierten Komplexes ($200^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr ⁺⁾ ¹⁰¹⁾. Beide Thoriumkomplexe zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Löslichkeit des methylierten Komplexes in organischen Solventien übertrifft die des unmethylierten Homologen etwa um den Faktor fünf. In stickstoffgesättigtem Wasser lösen sich beide Thoriumkomplexe im Gegensatz zu den entsprechenden Uranverbindungen nicht. Es tritt vielmehr innerhalb kurzer Zeit irreversible Zersetzung des Metallorganyles ein.

⁺⁾ $133,3 \cdot 10^{-4}$ Pa.

2. Spektroskopische Eigenschaften von $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$

Das 1H -NMR-Spektrum von $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$ in Benzol zeigt bei $20^\circ C$ zwei Multipletts bei 1,12 und 1,3 ppm für die Ringprotonen und ein Singulett bei 4,88 ppm für die Methylprotonen. Die relativen Intensitäten der auf Benzol als internen Standard bezogenen Signale betragen ca. 2:2:3. Als Referenzsignal für die Ringprotonensignale von $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Komplexen ergibt sich somit ein mittlerer Wert von 1,21 ppm [$(C_5H_5)_3ThCl$: 1,1 ppm; Literaturwert: 1,0 ppm¹⁰¹⁾].

Im rauschenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum des $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$ (Lösungsmittel: THF- d_8) beobachtet man bei $24,5^\circ C$ drei Signale mit den relativen Intensitäten 2:2:1 und den chemischen Verschiebungen δ^+ = 121,56 bzw. 119,23 ppm für die Ring-C- und 16,29 ppm für die Methyl-C-Atome. Das erwartete vierte ^{13}C -NMR-Signal - für das Verknüpfungs-C-Atom des Ringes - ist im Gegensatz zu den ^{13}C -NMR-Spektren sowohl von $Na(C_5H_4CH_3)$ wie auch von verschiedenen $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Komplexen nicht beobachtbar (vgl. hierzu Abschn. B/I/3). Als Referenzsignal für paramagnetische $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Komplexe verwendet man den aus der Lage der Ring-C-Signale erhaltenen gemittelten Wert von 119,4 ppm [$(C_5H_5)_3ThCl$: 118,4 ppm].

Das IR-Spektrum des $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$ entspricht völlig dem des homologen $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ ¹⁶⁾.

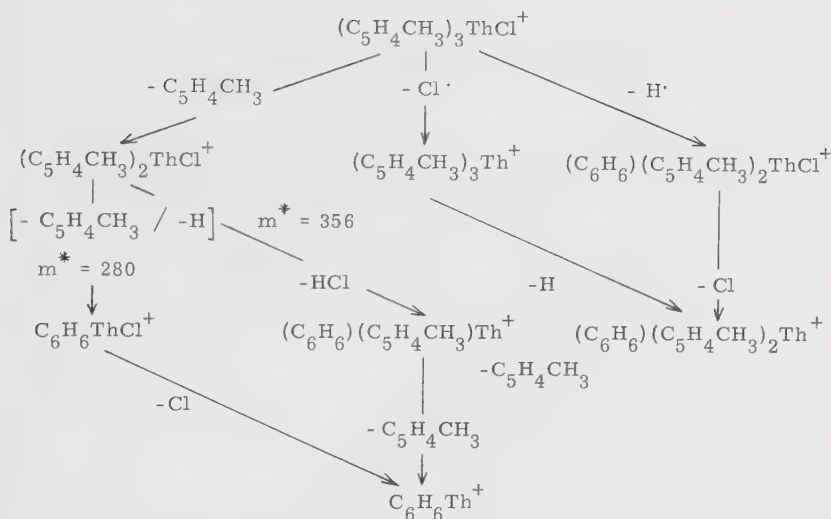
In dem bei $10^\circ C$ und 70 eV aufgenommenen Massenspektrum finden sich der Molekülpeak und weiterhin die in Tabelle 25 wiedergegebenen Fragmente. Die Bruchstücke bei $m/e = 387$ (rel. Int. 15), 343 (20), 381 (13) und 214 (18) sind nicht mit Sicherheit zuzuordnen. Möglicherweise

+) Bezüglich der Definition von δ^+ siehe Artikel von MANN⁹⁸⁾.

handelt es sich um Fragmente, die durch H-Abspaltung aus den Cyclopentadienylringen entstanden sind. Unter Zuhilfenahme der wenigen hier beobachtbaren metastabilen Peaks, läßt sich das im Anschluß an Tabelle 25 wiedergegebene Fragmentierungsschema aufstellen. Das Fragmentierungsmuster weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem bereits früher untersuchten $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ auf ¹⁶⁾. Die Zahl der beobachteten metastabilen Peaks ist aber dort größer. Analog zum Spektrum des Uran-Komplexes treten auch hier Fragmente mit C_6H_6 und C_5H_5 auf (vgl. B/ Abschn. II).

Ion	m/e	rel. Int.
$(C_5H_4CH_3)_3ThCl^+$	504	29
$(C_6H_6)(C_5H_4CH_3)_2ThCl^+$	503	5
$(C_5H_5)(C_5H_4CH_3)_2ThCl^+$	490	< 1
$(C_5H_4CH_3)_3Th^+$	469	39
$(C_6H_6)(C_5H_4CH_3)_2Th^+$	468	6
$(C_5H_5)(C_5H_4CH_3)_2Th^+$	455	4
$(C_5H_4CH_3)_2ThCl^+$	425	100
$(C_5H_5)(C_5H_4CH_3)ThCl^+$	411	6
$(C_6H_6)(C_5H_4CH_3)Th^+$	389	25
$(C_6H_6)ThCl^+$	345	56
$(C_6H_6)Th^+$	310	4
$(C_5H_4CH_3)_3Th^{++}$	234	16

Tab. 25 : Charakteristische Massenpeaks im Spektrum von $(C_5H_4CH_3)_3ThCl$.

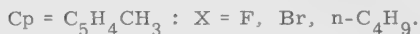
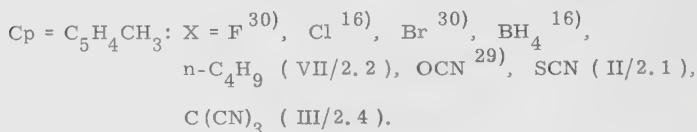
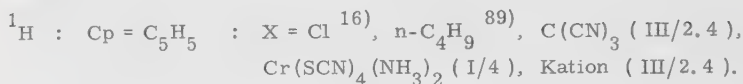


3. Zur Temperaturabhängigkeit der isotropen ^1H - und ^{13}C -NMR - Verschiebungen

Die sogenannte isotrope Verschiebung Δ^{iso} des NMR-Signals eines paramagnetischen Moleküls ist definiert durch $\Delta^{\text{iso}} = \Delta^{\text{para}} - \Delta^{\text{dia}}$. Δ^{para} und Δ^{dia} bedeutet dabei die chemische Verschiebung des betrachteten Signals in der paramagnetischen Verbindung bzw. in einem möglichst gleichartig gebundenen diamagnetischen Homologen. Im Gegensatz zu Δ^{dia} ist Δ^{para} und damit auch Δ^{iso} in der Regel stark temperaturabhängig⁵⁴⁾. Zur graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit eignet sich grundsätzlich die Auftragung von Δ^{iso} gegen die reziproke absolute Temperatur T bzw. von $1/\Delta^{\text{iso}}$ gegen T . Um besonders die Variation von Δ^{iso} im Bereich von tiefen Temperaturen zu verdeutlichen, wird im folgenden durchwegs die Darstellung von Δ^{iso}

gegen $1/T$ verwendet ⁴⁾.

Insgesamt wurden die folgenden Verbindungen vom Typ Cp_3UX untersucht:



Während die Temperaturabhängigkeit der Protonensignale einiger unmethylierter Cp_3UX -Komplexe mit den Liganden $X = F, OCN, SCN, BH_4$, OR und C_5H_5 schon in früheren Arbeiten behandelt worden ist ^{39, 46, 47, 53)}, befaßt sich die vorliegende Untersuchung erstmals systematisch mit dem Vorliegen von im Ring methylierten Komplexen.

Alle unmethylierten Komplexe zeigen auf Grund der praktisch unbehinderten Ringrotation bei sämtlichen Temperaturen nur ein einziges Ringprotonensignal. Demgegenüber enthalten die Spektren der methylierten Systeme außer einem Singulett für die Methylprotonen noch jeweils stets zwei gleich intensive Ringprotonensignale. Besonders bemerkenswert ist, daß bei der Mehrzahl der methylierten Komplexe die Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Kurven der zwei Ringprotonensignale mit sinkender Temperatur stark

4) Die ^{13}C -NMR-Spektren von Cp_3UX -Komplexen sind - von einer einzigen Ausnahme abgesehen ($Cp = C_5H_5, X = Cl$) ¹⁰²⁾ - bislang überhaupt noch nicht beschrieben worden.

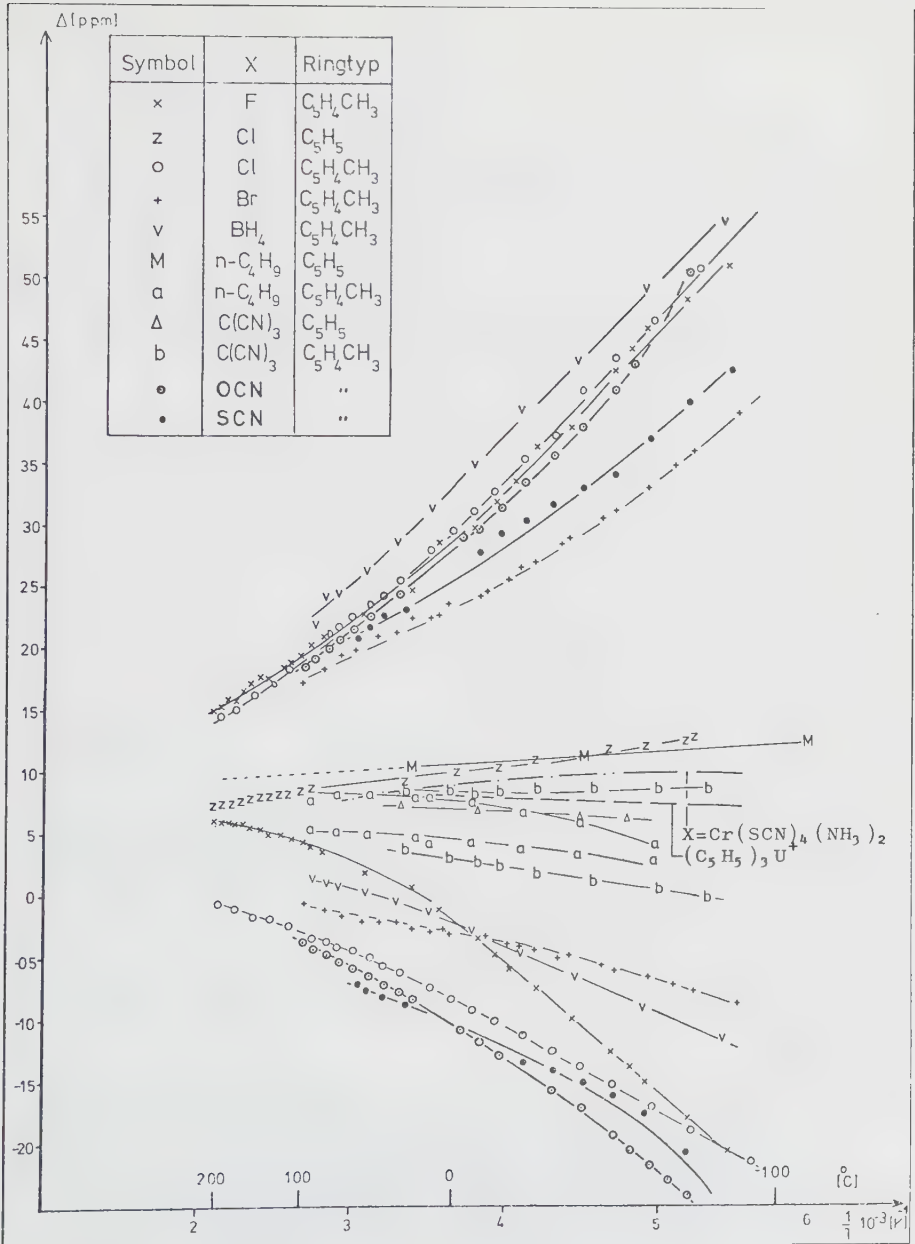


Abb. 22 : Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Diagramm der Ringprotonen von Cp_3UX -Komplexen; diamagnetische Referenzsysteme: Cp_3ThCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).

auseinanderwandern (siehe Abb. 22). Die einzigen Ausnahmen bilden bislang nur die Systeme mit $X = C(CN)_3$ in der in Aceton löslichen Form und $n-C_4H_9$. Während der vorliegende $C(CN)_3$ -Komplex sehr wahrscheinlich als das Ionenpaar $K \{ (C_5H_4CH_3)_3U [C(CN)_3]_2 \}$ mit näherungsweise trigonal-planaren Ringnormalen anzusprechen ist (vgl. A/III), sollte der n-Butyl-Komplex den gleichen Molekülbau wie das röntgenographisch untersuchte unmethylierte Homologe aufweisen ¹²⁾.

Die starke Divergenz der jeweils zwei Δ^{iso} -gegen-1/T-Kurven im Fall der $(C_5H_4CH_3)_3UX$ -Komplexe läßt sich schwerlich unter der Annahme von weiterhin völlig frei rotierenden Ringliganden verstehen. Unterstellt man daher in allen diesen Fällen das Vorliegen einer energetisch bevorzugten Konformation (in bezug auf die Lage der drei Methylcyclopentadienyl-Gruppen), so liegt im Fall des sich abweichend verhaltenden n-Butylkomplexes umgekehrt der Gedanke nahe, daß die Ringe hier ähnlich wie in den unmethylierten Homologen frei zu rotieren vermögen.

Abbildung 23 verdeutlicht auf überzeugende Weise, daß der Verlauf des Δ^{iso} -gegen-1/T-Diagramms der Ringprotonen (d.h. die Absolutwerte von Δ^{iso} sowie auch die Krümmung der Kurve) offensichtlich durch die Natur des Liganden X merklich beeinflußt werden. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß im Fall des η^3 -koordinierten BH_4 -Liganden (stark positive Δ^{iso} -Werte) ein besonders ausgeprägter U-X- π -Bindungscharakter ($X = BH_4$) zu erwarten ist, während umgekehrt im Fall von $X = n-C_4H_9$ nur eine praktisch reine U-C- σ -Bindung vorliegen sollte.

Auch der Δ^{iso} -Wert (1H und ^{13}C) der Ringmethylgruppen (Abb. 24) wird durch den Liganden X beeinflußt, wenngleich auf andere Weise als die Ring-C- und H-Verschiebungen. Eine auffällige Sonderrolle spielt wieder der n-Butyl-Komplex mit sehr stark temperaturabhängigen Δ^{iso} -Werten. Von dem Komplex mit $X = F$ abgesehen verlaufen demgegenüber

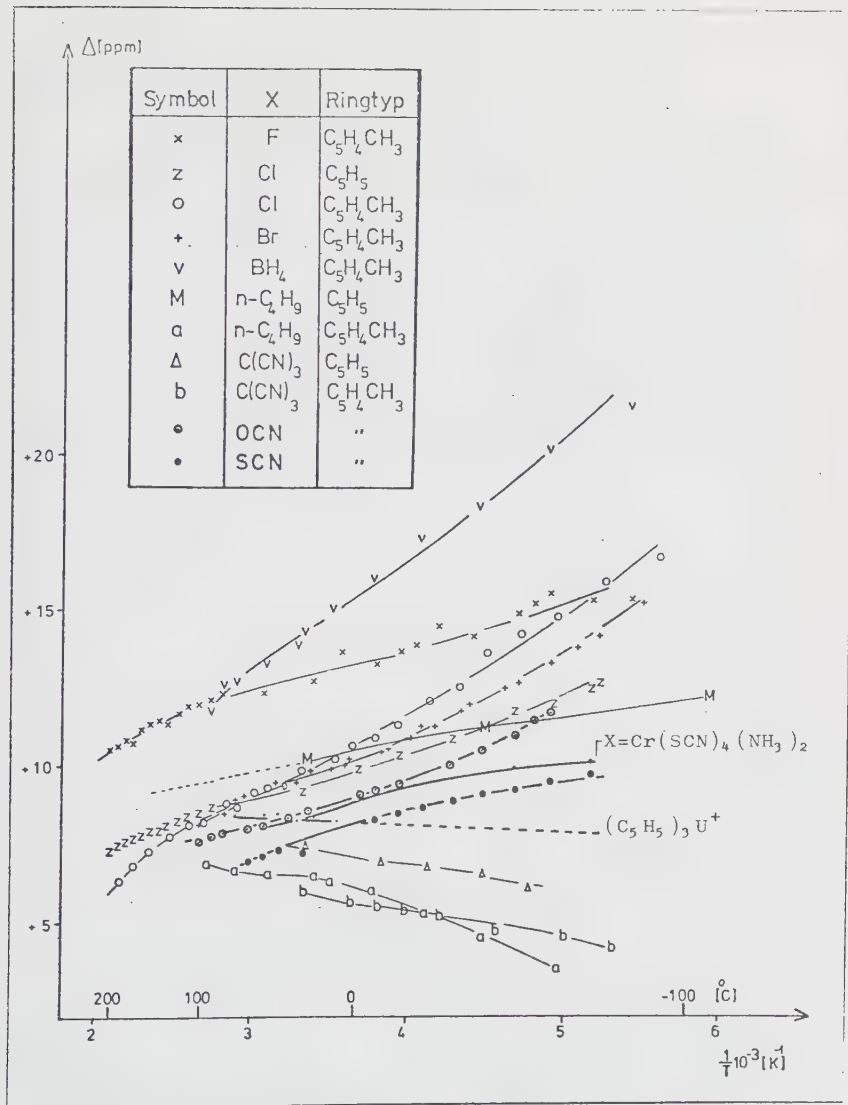


Abb. 23 : Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Diagramm der Ringprotonen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ - und der gemittelten Ringprotonensignale von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Verbindungen; diamagnetische Referenzsysteme: Cp_3ThCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).

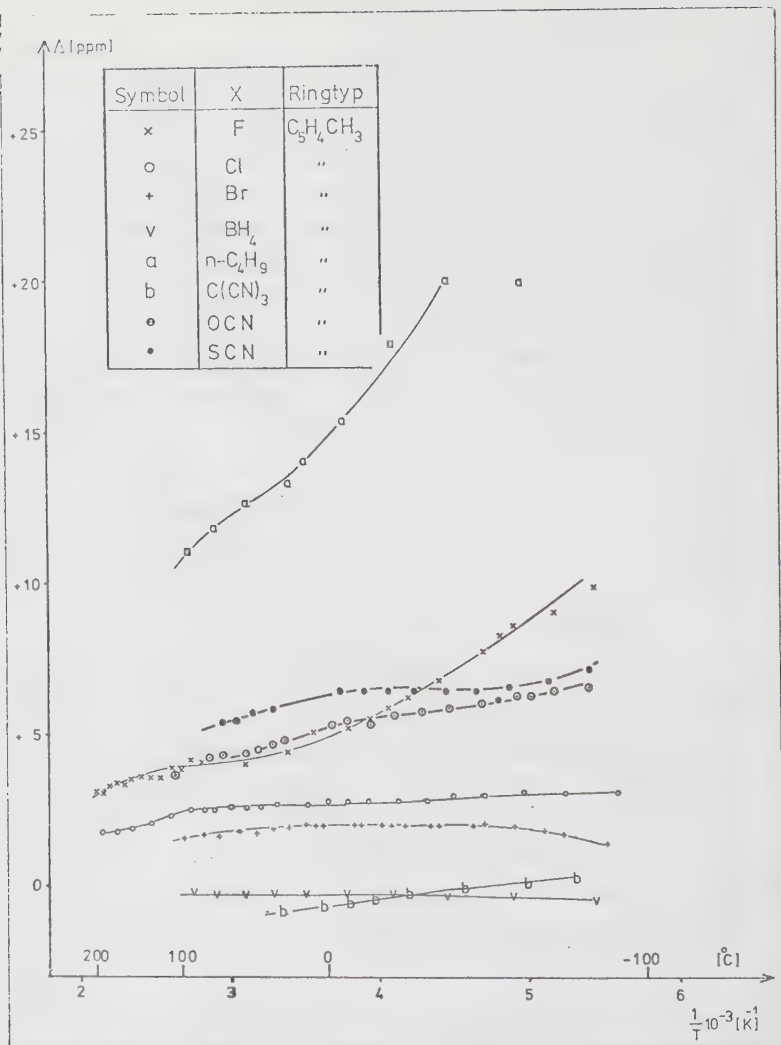


Abb. 24 : Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Diagramm der Methylprotonen von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Komplexen; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$.

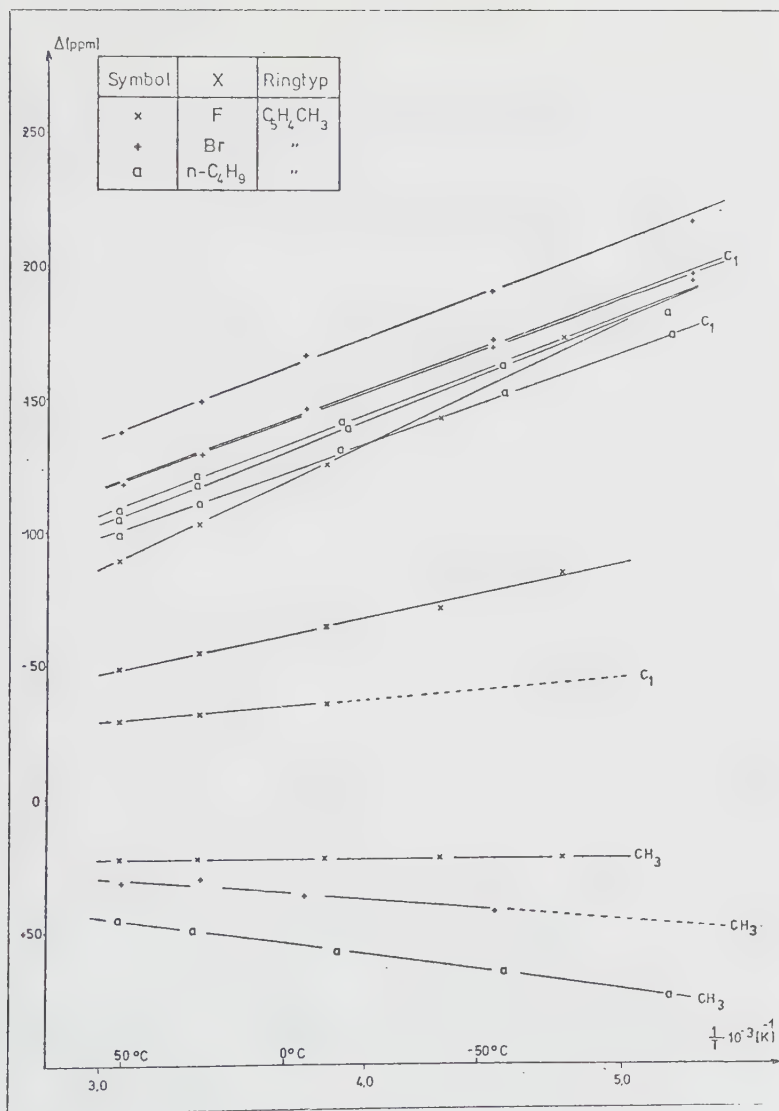


Abb. 25 : Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Diagramm der Ring- und Methylkohlenstoffatome von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Komplexen; diamagnetisches Referenzsystem: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$.

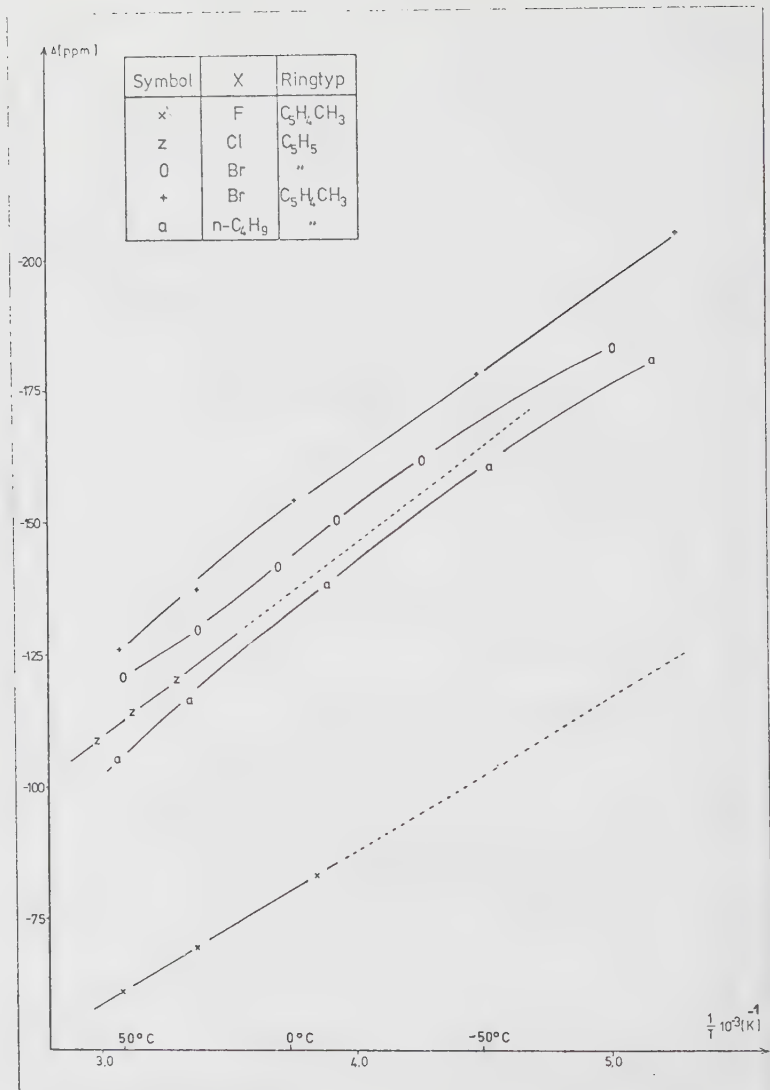


Abb. 26 : Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Diagramm der Ringkohlenstoffatome von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ - und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -[gemitteltetes Signal]-Komplexen; diamagnetisches Referenzsystem: Cp_3ThCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).

die übrigen Δ^{iso} -gegen- $1/T$ -Diagramme des Methylprotonensignals nahezu parallel zur Abszisse.

In den Abbildungen 25 und 26 erscheinen besonders gut ausgeprägte Geraden: Bedingt durch die erhöhten meßtechnischen Schwierigkeiten, im Fall der ^{13}C -NMR-Messungen die Temperatur zu variieren, wurde hier jeweils nur ein kleinerer Temperatureausschnitt untersucht als bei den ^1H -NMR-Messungen. Zwischen ca. $+52$ und -73°C zeigen auch die Δ -gegen- $1/T$ -Diagramme der Protonensignale besonders gut ausgeprägte Geraden.

In fast allen Fällen von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Komplexen sind die vier erwarteten Ring-C-Signale beobachtbar. Auffallend ist, daß die entsprechenden Signale mit $\text{X} = \text{F}$ sehr weit aufgefächert sind, während im Fall von $\text{X} = \text{Br}$ und insbesondere $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ausgesprochen eng zusammenliegende Δ -gegen- $1/T$ -Diagramme resultieren. Die Verschiebungen der CH_3 -C-Signale zeigen wie die Δ^{iso} -Werte der zugehörigen Methylprotonen wieder eine ungewöhnlich schwache Temperaturabhängigkeit.

Die isotropen ^{13}C -NMR-Verschiebungen der C-Atome sind - mit Ausnahme derjenigen für die Methylgruppen - im Gegensatz zu den entsprechenden Protonenverschiebungen negativ. Die Größenordnung der mittleren Δ^{iso} -Verschiebung der Ring-C-Atome liegt dabei zwischen -50 und -150 ppm. Diese Werte von Cp_3UX -Verbindungen ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) erweisen sich - absolut gesehen - als groß im Vergleich mit dem Wert von TAKATS für das $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ $\left\{ \left| \Delta_{\text{Ring}}^{\text{iso}} \right| = 5,6 \text{ ppm} \right\}^{103}$ und als klein gegenüber den Daten von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{M}$ -Komplexen $\left\{ \text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni} : \left| \Delta_{\text{Mittel}}^{\text{iso}} \right| = 391 \text{ bis } 1138 \text{ ppm} \right\}^{104}$.

Der Einfluß des Liganden X auf die NMR-Verschiebungen der Ring-C- bzw. H-Atome von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ -Systemen zeigt die folgende Abstufung:

a) Einfluß auf die Totalaufspaltung (Abb. 22 bzw. 25):



b) Einfluß auf die relative Lage des Schwerpunkts (Abb. 23 bzw. 26):



4. ^{13}C -NMR-Spektren ohne Rausch-Entkopplung

Tabelle 26 gibt eine Übersicht der aus den ^{13}C -NMR-Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten $J_{^{13}\text{C-H}}$.

Der Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten führt zu einer guten Übereinstimmung der hier gefundenen Kopplungskonstanten für die Ring-

C-Atome mit den Werten von TAKATS $\left\{ \text{Cp}_2\text{U}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 : J_{^{13}\text{C-H}}(\text{Cp}) = 161 \text{ Hz} \right\}^{103}$, GROENENBOOM $\left\{ \text{CpM}(\text{C}_7\text{H}_7) : J_{^{13}\text{C-H}}(\text{Cp}) = 170 - 172 \text{ Hz} \right\}^{105}$ und KÖHLER $\left\{ (\text{Cp})_2\text{Fe} : \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3 : J_{^{13}\text{C-H}}(\text{Cp}) = 172 - 175 \text{ Hz} \right\}^{106}$.

M = Ti, Zr, Mo, Cr; Cp = C_5H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$: $J_{^{13}\text{C-H}}(\text{Cp}) = 170 - 172 \text{ Hz}$ }¹⁰⁵ und KÖHLER $\left\{ (\text{Cp})_2\text{Fe} : \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3 : J_{^{13}\text{C-H}}(\text{Cp}) = 172 - 175 \text{ Hz} \right\}^{106}$.

Nimmt man an, daß die Zunahme der Kopplungskonstanten über den Wert von ca. 170 Hz hinaus eine gewisse Umhybridisierung am C-Atom im

Sinne von " sp^2 " in Richtung auf " sp " hin widerspiegelt^{107,108)}, so sollte diese Zunahme von J_{13C-H} auch im Fall des 5f-Elements Uran auf kovalente Wechselwirkungen zwischen Metall und Ringliganden hindeuten.

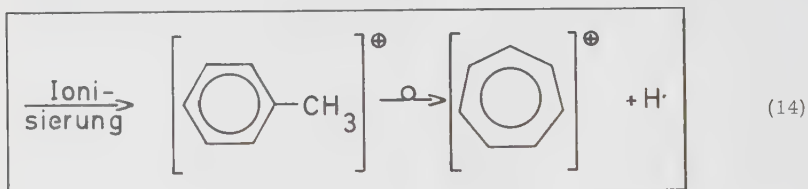
Verbindung	T [K]	J_{13C-H} (Cp)	J_{13C-H} (CH ₃)
NaC ₅ H ₅	296	157, 8	
NaC ₅ H ₄ CH ₃	296	153, 8	
(C ₅ H ₅) ₃ UBr	296	170, 2	
	257	173, 9	
	239	170, 2	
	203	162, 8	
(C ₅ H ₅) ₃ UJ	325	170, 2	
	295, 5	170, 2	
(C ₅ H ₄ CH ₃) ₃ UF	296	168, 5	
(C ₅ H ₄ CH ₃) ₃ UBr	324	166, 5	125, 8
	295, 5	170, 2	-
	262, 5	170, 2	126, 4
	222, 5	166, 5	
(C ₅ H ₄ CH ₃) ₃ U (n-C ₄ H ₉)	297, 5	170, 9	
(C ₅ H ₄ CH ₃) ₃ ThCl	296	166, 7	126, 9

Tab. 26 : ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (aus den nichtentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren) für die Cp-Liganden (Cp = C₅H₅, C₅H₄CH₃) in verschiedenen Komplexen. Die J_{13C-H} (CH₃)-Werte konnten nur anhand der zwei intensitätsstärksten Komponenten des Methyl-C-Quartetts (rel. Int. 1:3:3:1) ermittelt werden.
(Alle Angaben in Hz).

II. Massenspektroskopische Befunde über $(C_5H_4CH_3)_3MX$ - Komplexe

(M = U, Th)

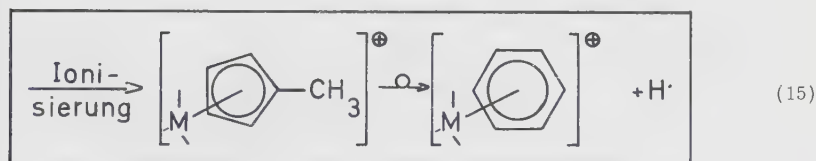
McLafferty et al.¹⁰⁹⁾ haben anhand sehr ausführlicher Experimente gezeigt, daß Toluol unter massenspektroskopischen Bedingungen eine Ringerweiterung zum Siebenring erfährt.



Eine genaue Unterscheidung zwischen dem Moleküllion des Toluols und denen des gebildeten Siebenringes, $C_7H_8^+$ und $C_7H_7^+$, ließ sich durch gezielte ^{13}C - und 2D -Isotopenmarkierung des Benzolringes und der Methylgruppe sowie den daraus resultierenden Fragmenten treffen. Auf eine Ringerweiterung des komplex gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden zum gleichfalls koordinierten C_6H_6 -Ring schlossen MÜLLER et al.¹¹⁰⁾ aus den Massenspektren von $(C_5H_5)V(C_7H_6R)[R = H, CH_3, C_6H_5, CN]$. Als Fragmente erhielten sie u. a. $C_{12}H_{12}V^+$ und $C_6H_6V^+$. VAN OVEN et al.¹¹¹⁾ haben inzwischen an Hand weiterer massenspektroskopischer Experimente bestätigt, daß hier intramolekular ein CH- bzw. CR-Fragment vom Siebenring gelöst und in den Fünfring eingebaut wird. Auch PFISTER¹¹²⁾ konnte am Komplex $(C_5H_5)Fe(CO)(NH_3)CO-CH_3$ eine Ringerweiterung des C_5H_5 im Massenspektrometer feststellen. Denkbar erscheint hier u. a. eine Wanderung der Methylgruppe an den Fünfring mit anschließender Ringerweiterung zum Cyclohexadienfragment ($C_6H_8FeCO^+$ bzw. $C_6H_8Fe^+$) stattzufinden, gefolgt durch eine Stabilisierungsreaktion zum $C_6H_6FeCO^+$ bzw. $C_6H_6Fe^+$.

Die eigenen Ergebnisse haben nun gezeigt, daß in direkter Analogie zur

Ringerweiterung am freien Toluol-Molekül auch eine Ringerweiterung am komplex gebundenen Methylcyclopentadienyl-System auftritt.



In den Spektren aller bisher vermessenen Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UX}$ [$\text{X} = \text{F}^{30}$, Cl^{16} , Br^{30} , BH_4^{16} , OCN^{29} , SCN (Abschn. II/2.3), $\text{n-C}_4\text{H}_9$ (VII/2.4), $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$] und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThX}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (B/II/1.2), $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$] beobachtet man regelmäßig gewisse Fragmente, die sich nur unter der Annahme mindestens eines an das Uranion koordinierten Benzolringes schlüssig zuordnen lassen. Diese Bildung von kationischen Uran-Benzol-Komplexen unter massenspektroskopischen Bedingungen ist insofern sehr interessant, als bis heute kein metallorganischer Komplex eines Lanthanoiden- oder Actinoidenelements mit einem ungeladenen organischen π -Elektronensystem als Liganden erhalten worden ist. Die "einzige Ausnahme" bildet das System $\text{C}_6\text{H}_6\text{U}$ (III) $(\text{AlCl}_4)_3^{113}$. Die später gleichfalls geglückte Darstellung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Pb}$ (II) $(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6^{114}$ läßt jedoch erhebliche Zweifel daran aufkommen, daß das entsprechende Uran(III)-System als ein echter Benzol-Komplex aufzufassen sei.

Die eindeutige Identifizierung der C_6H_6 -haltigen Fragmente gelang (angeichts von $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_7$) erst unter Verwendung von PFK (Perfluorkerosin) als interner Standard. Tabelle 27 bietet eine Übersicht über sämtliche bisher beobachteten Bruchstücke mit dem Bestandteil C_6H_6 .

Ion	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₃ MX - Systeme (Y = aus X austretendes Bruchstück CN)
(C ₅ H ₄ CH ₃) ₂ C ₆ H ₆ U ⁺	X = SCN (m); [M = Th : Cl (schw).]
(C ₅ H ₄ CH ₃)C ₆ H ₆ U ⁺	Cl (sst), BH ₄ (sst), SCN (m), OCN (sst), n-C ₄ H ₉ (sst), C ₅ H ₄ CH ₃ (st); [M = Th : Cl (m), C ₅ H ₄ CH ₃ (st).]
(C ₅ H ₄ CH ₃)C ₆ H ₆ U(X:Y) ⁺	X = SCN, Y = CN : (schw.).
(C ₆ H ₆) ₂ U ⁺	SCN (schw), n-C ₄ H ₉ (sst).
C ₆ H ₆ UX ⁺	F (schw), Br (schw), SCN (schw), OCN (schw); [M = Th : Cl (m).]
C ₆ H ₆ U (X:Y) ⁺	SCN (m), OCN (st).
C ₆ H ₆ U ⁺	F (schw), Cl (st), Br (schw), SCN (schw), OCN (m), n-C ₄ H ₉ (st), C ₅ H ₄ CH ₃ (schw); [M = Th : Cl (schw), C ₅ H ₄ CH ₃ (st).]

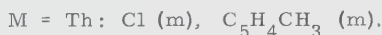
Tab. 27 : In den Massenspektren verschiedener (C₅H₄CH₃)₃MX-Verbindungen (M = U, Th) beobachtete Fragmente mit C₆H₆. Die relativen Intensitäten werden wie folgt bezeichnet: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel und schw = schwach. Das Zeichen ÷ steht hier für "minus".

Von den grundsätzlich vorstellbaren Abspaltungen von C₅H₄CH₃, CH₃, CH₂, C₆H₆, HX, HY und X gelten die von C₅H₄CH₃, C₆H₆, HX und HY durch metastabile Übergänge als belegt. Wie aus einigen bereits früher angegebenen Fragmentierungsmustern hervorgeht ^{16, 29, 30}, sind

offenbar zwei verschiedene Fragmentierungsabläufe denkbar.

- 1) Die primäre Abspaltung von $C_5H_4CH_3$ vom Molekülion führt zu den in durchwegs hohen relativen Intensitäten erhaltenen Fragmenten vom Typ $(C_5H_4CH_3)_2UX^+$: $X = F, Cl, Br, BH_4, SCN, OCN, C_5H_4CH_3$; $M = Th: Cl, C_5H_4CH_3$. In einem nächsten Schritt erfolgt die Fragmentierung von HX bzw. HY ; wahrscheinlich unter gleichzeitiger Umlagerung des gebundenen Bruchstücks $C_5H_4CH_2$ zum Benzolring. Die dabei erhaltenen Ionen $(C_5H_4CH_3)C_6H_6U^+$ bzw. $(C_5H_4CH_3)C_6H_6U(X \div Y)^+$ treten ebenfalls in hoher Intensität auf. Die Abspaltung von weiterem $C_5H_4CH_3$ zum $C_6H_6U^+$ bzw. $C_6H_6U(X \div Y)^+$ wird aber nur in letzterem Fall in geringer Zahl beobachtet $US^+(m), UO^+(sst)$. Alle hier geschilderten Fragmentierungen lassen sich durch metastabile Peaks belegen.

- 2) Das Auftreten des Fragments $(C_5H_4CH_3)_3U^+$ spricht dafür, daß im ersten Schritt statt $C_5H_4CH_3$ auch X abgespalten werden kann:



Bruchstücke mit C_6H_6 sollten demnach anschließend durch H - bzw. H_2 -Abspaltung entstehen können. Entsprechende Fragmente, die so entstanden sein könnten, werden in der Tat auch in den Spektren beobachtet (für H_2 -Abspaltung: $(C_6H_6)_2U^+$). Eine H -Abspaltung aus dem komplex gebundenen $C_5H_4CH_3$ könnte in Analogie zum Toluol erfolgen. Der Beweis wäre allerdings ähnlich schwierig wie dort.

Von den Hauptfragmentierungswegen 1 und 2 abweichende Reaktionen führen zu den gleichfalls beobachteten Fragmenten $(C_5H_4CH_3)_2(C_5H_5)UX^+$, $(C_5H_4CH_3)(C_5H_5)UX^+$, $(C_5H_4CH_3)_2(C_5H_5)U^+$ und $C_5H_5UX^+$. C_5H_5 -haltige Fragmente beobachteten auch DAHL et al.¹¹⁵⁾ in den Mas-

senspektren von $(C_5H_4CH_3)_2MCl_2$ - Verbindungen ($M = Ti, V$). Die Bildung derartiger Fragmente kann nicht allein auf Verunreinigungen der Komplexe durch nicht vollständig methylierte Systeme $(C_5H_4CH_3)_n(C_5H_5)_{3-n}UX$ ($n = 0, 1, 2$), zurückgeführt werden. GC - Untersuchungen des eingesetzten dimeren Methylcyclopentadien schließen diese Möglichkeit aus. Als Alternative bleibt damit die CH_2 - Abspaltung unter den Bedingungen des Massenspektrometers übrig.

Die Bildungsfreudigkeit bzw. die überraschende Stabilität der hier beobachteten C_6H_6 -haltigen Fragmente läßt sich möglicherweise damit erklären, daß für das zentrale Uran-Ion hier formal niedrigere Oxidationsstufen als +4 anzunehmen sind.

III. Vergleichender Überblick und versuchte Einpassung der dargestellten Komplexe in die Klasse der Cp_3UX - Verbindungen

Auf Grund der in früheren Abschnitten angegebenen Kriterien (chemische Eigenschaften, optische Spektren, Magnetismus und gelegentlich auch die Farbe) erscheint eine Unterteilung der Verbindungsklasse Cp_3UX ($Cp = C_5H_5, C_5H_4CH_3$) in vier verschiedene Strukturtypen sinnvoll. Wie Tabelle 28 zeigt, erfolgt die Einteilung nach folgenden strukturellen Gesichtspunkten: einkerniger oder polymerer Molekülbau bzw. trigonal-pyramidale und/oder trigonal-ebene Koordination am Zentralmetall.

Wie anhand verschiedener Cp_3UX -Komplexe gezeigt werden kann, gilt diese Einteilung nicht streng. Es muß vielmehr angenommen werden, daß auch konformative "Übergänge" zwischen diesen vier Gruppen möglich sind. Die angeführten Beispiele sollen dies veranschaulichen.

einkernig	mehrkernig [polymer] ⁺⁾	
Typ: Cp_3UX $\text{X} = \text{Cl, Br, J, SCN, OCN, R, OR, BH}_4$ $\text{Cp, Mn(CO)}_5, \dots$	Typ: $[\text{Cp}_3\text{UX}]_\infty$ $\text{X} = \text{F, CN}$	trigonal- pyramidal (C_{3v})
$[\text{Cp}_3\text{UX}_2]^{\pm q}$ $\text{X} = \text{H}_2\text{O, DMF, SCN, C(CN)}_3$	$[\text{Cp}_3\text{U(trans-Y}_2)]_\infty^{\pm q}$ $\text{X} = \text{C(CN)}_3, \text{Ni(CN)}_4, \text{Pt(CN)}_4, \text{Mn(CO)}_5$	trigonal- eben (D_{3h})

Tab. 28 : Weitere Unterteilungsmöglichkeiten der Verbindungs-
klasse Cp_3UX .

Eine Zwischenstellung $\text{Cp}_3\text{UX} \cdots [\text{Cp}_3\text{UX}]_\infty$ nimmt z.B. das $\text{Cp}_3\text{UNCBR}_3$ ($\text{R} = \text{H, C}_6\text{H}_5$) ¹¹⁶⁾ ein. Ein Übergang der Art $[\text{Cp}_3\text{UX}_2]^{\pm q} \longrightarrow [\text{Cp}_3\text{U(trans-Y}_2)]_\infty^{\pm q}$ wird beim $\text{Cp}_3\text{U}[\text{C(CN)}_3]$ beim Digerieren mit Wasser beobachtet.

Eine reversible "Umwandlung" $\text{Cp}_3\text{UX} \rightleftharpoons [\text{Cp}_3\text{UX}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Y}$) findet aller Wahrscheinlichkeit nach beim $\text{Cp}_3\text{U(SCN)}$ in Lösung statt.

Im Fall des Reineckeat-Komplexes und der Hexacyanoferratsysteme kann vorerst keine schlüssige Zuordnung getroffen werden.

+) Auch die beiden von KANELAKOPOLOS dargestellten zweikernigen Systeme $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U(IV)}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{O, S}$) ²⁸⁾ sind hier aufzuführen.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik und analytische Einrichtungen

Sämtliche Umsetzungen müssen in gereinigter N_2 - bzw. Ar-Atmosphäre und unter Verwendung absolutierter und N_2 - oder Ar-gesättigter Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Lösungsmittel werden bei Gebrauch unmittelbar aus Umlauf-Destillationsapparaturen entnommen.

Die C-, H-, N-Analysen wurden überwiegend am institutseigenen, automatischen Gerät des Typs CHN-Mikro der Firma Heraeus durchgeführt; in Zweifelsfällen wurden anschließend auch C-, H-, N- und S-Analysen bei der Firma Dornis und Kolbe vorgenommen ⁺⁾ .

Zur Analyse von U, Th, Cr, Ni, Fe wurden die Verbindungen mit rauchender HNO_3 mehrmals abgeraucht und nach bekannten Trenn- und Fällungsverfahren behandelt ¹¹⁷⁾. Die Bestimmung von U erfolgte als U_3O_8 , Cr als Cr_2O_3 , die von Fe als Fe_2O_3 und die Analyse von Ni als $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ Bis-(dimethylglyoximato)-nickel (II) gravimetrisch. Th wurde mit 0,01 m Titriplex-III-Lösung in salpetersaurem Medium titriert (Indikator: Xylenolorange).

Zur spektroskopischen Identifizierung und Charakterisierung der Uran- und Thorium-Komplexe wurden die folgenden kommerziellen Geräte herangezogen:

-
- +) In mehreren Fällen ergaben sich mit dem institutseigenen Gerät trotz wiederholter Versuche keine befriedigenden bzw. reproduzierbaren Werte, während die Ergebnisse der Firma Dornis und Kolbe - am gleichen Probenmaterial - die absolute Analysenreinheit bestätigten. Diese Analysenwerte sind im folgenden mit ** gekennzeichnet.

IR : Gitterspektrograph IR 12 von Beckman,
"Sodium Chloride" Spektralphotometer 137 von
Perkin-Elmer

FIR : Fourier-Spektralphotometer IR 720 von Beckman

Raman : Cary, Modell 82, ausgerüstet mit dem Argon-Ionen-
Laser von Spectra Physics (Modell 165); Erreger-
linie: 514 nm

UV/NIR/VIS: Spektralphotometer DK-2 A von Beckman

¹H-NMR : JNM-C-60 HL von Jeol

¹³C-NMR : JNMPS-100 von Jeol mit dem 12 K-Nicolet-Rechner
Typ 1080

Massenspektren: Varian CH-5

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur wurden von Herrn Dipl. -Chem. G. ROSENBAUER mit einer Faraday-Waage, diejenigen im Temperaturbereich von 4,2 bis 302,5 K von Herrn Prof. Dr. B. KANELAKOPOULOS am Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit einer verfeinerten Faraday-Waage (He-Kühlung) durchgeführt.

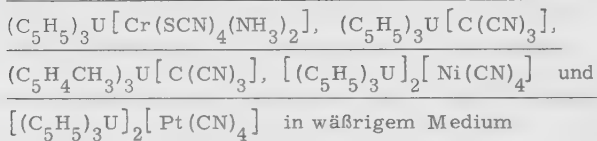
I. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Verbindungen $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$, KSCN , $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ThCl_4 und $\text{Li}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ standen als kommerzielle Präparate (Merck, ROC/RIC bzw. Strem Chemicals) zur Verfügung und wurden vor ihrer Umsetzung - falls erforderlich - gereinigt und mit N_2 bzw. Ar gesättigt.

Die Darstellung der übrigen Ausgangsverbindungen erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Methoden: UCl_4 ¹⁶⁾, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ ²⁶⁾,

$(C_5H_4CH_3)_3UCl$ ^{16, 40}, $Ag[C(CN)_3]$ ⁵⁸, $[(C_2H_5)_4N][C(CN)_3]$ ⁵⁸,
 $Na[Mn(CO)_5]$ ⁷⁹, $Tl[Co(CO)_4]$ ¹¹⁸, $K_2(C_8H_8)$ ⁸⁶. Die Verbindung
 $K[C(CN)_3]$ ⁴³ wurde im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums dar-
gestellt.

II. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen



Zu einer 1- bis 5-molaren Lösung (Tab. 29) des jeweiligen nicht-metall-
organischen Reaktionspartners (Abschn. C/I) in 50 ml völlig sauerstoff-
freiem, destilliertem Wasser tropft man unter Rühren die auf einer G4-
Fritte frisch bereitete, grüne Lösung (des $[(C_5H_5)_3U]^+$ -Kations) der
äquimolaren Menge an Cp_3UCl ($Cp = C_5H_5$ bzw. $C_5H_4CH_3$) in 400 -
600 ml H_2O . Es fällt dabei sofort der metallorganische Komplex aus.
Man filtriert rasch ab und wäscht den Niederschlag gut mit Wasser. Nach
längerem Trocknen im HV bei $+50^\circ C$ erhält man jeweils in nahezu
quantitativer Ausbeute das entsprechende analysenreine Produkt.

Die Ausbeute ist sowohl von der Löslichkeit des verwendeten
 Cp_3UCl [$Cp = C_5H_5 > C_5H_4CH_3$; subl. $Cp_3UCl > extrah. Cp_3UCl$]
als auch von der Löslichkeit des entstehenden metallorganischen Kom-
plexes in Wasser abhängig. Einwaagen, Formelgewichte, Analysenwerte,
Ausbeuten und Farben sind in den Tabellen 29 und 30 zusammengestellt.

Darstellung von	Einwaagen der Ausgangsverbindungen		
	Cp_3UCl	Fällungsreag.	Mol-verh.
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ 2,0 g (4,3 mmol)	Reinecke-Salz 1,6 g (4,5 mmol)	1:1
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$	$\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ 2,1 (4,5)	$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ 0,58 (4,5)	1:1
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$	$\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ 2,55 (5,0)	$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ 0,65 (5,0)	1:1
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ 1,31 (2,8)	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 0,35 (1,45)	2:1
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	$\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ 1,97 (4,2)	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 0,79 (2,1)	2:1

Tab. 29 : Einwaagen der nach oben angegebenen allgemeiner Arbeitsvorschrift dargestellten Komplexe.

III. Spezielle Darstellungsweisen

1. Darstellung der Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in polaren organischen Medien

Man rührt Cp_3UCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) mit der stöchiometrischen Menge an $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ bzw. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ solange in 200 ml THF,

Verbindung	Farbe	FM ber.	Analysen (in %) gel. (ber.)					Ausbeute % bez. auf Cp_3UCl
			C	H	N	U	M	
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_2]$	braun	751, 7	30, 09 (30, 36)	2, 80 (2, 82)	11, 35 (11, 18)	32, 2 (31, 7)	Cr 6, 0 (6, 9)	82
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	braun	787, 7	29, 16 (28, 97)	3, 14 (3, 20)	9, 77 (10, 67)	31, 0 (30, 22)	Cr 6, 0 (6, 6)	83
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$	"giftig" grün	523	43, 23 (43, 6)	2, 84 (2, 87)	7, 71 (8, 04)	45, 43 (45, 5)	-	quant.
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]$	gelbgrün	565	47, 2 (46, 8)	3, 71 (3, 72)	7, 22 (7, 74)	41, 08 (42, 1)	-	quant.
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ **	grün	998, 7	35, 0 (40, 8)	2, 7 (3, 0)	5, 5 (5, 6)	47, 2 (47, 6)	Ni 6, 5 (5, 8)	86
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}][\text{Pt}(\text{CN})_4]$	grün	1165, 8	36, 35 (35, 03)	2, 89 (2, 59)	5, 17 (4, 81)	-	-	quant.

Tab. 30 : Farben, Formelgewichte, Analysen und Ausbeuten der nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Wasser gefällten Komplexe.

bis die Farbe der anfangs dunkelbraunen Lösung nach Grün umgeschlagen ist. Anschließend wird noch weitere acht Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Man filtriert dann von den unlöslichen Komponenten ab, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand zwei Stunden lang im Hochvakuum.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt mehrere Tage lang mit n-Pentan extrahiert, und das auf der Extraktionsfritte verbliebene grüne Produkt mehrmals mit stickstoffgesättigtem Wasser digeriert. Trocknen im HV liefert die analysenreinen Verbindungen in polykristalliner Form.

a) $(C_5H_5)_3U[C(CN)_3]$:

Einwaagen : 2,1 g (4,5 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$
 0,58 g (4,5 mmol) $K[C(CN)_3]$

Reaktionsbed. : $20^\circ C/36$ Std. und $80^\circ C/8$ Std.

Farbe : "Giftig" grün

Ausbeute : 96 % bez. auf $(C_5H_5)_3UCl$

$C_{19}H_{15}N_3U$ (523)

Ber. : C 43,6 H 2,87 N 8,04 U 45,5 %

Gef. : C 39,96 H 2,63 N 7,47 U 46,4 %

b) $(C_5H_4CH_3)_3U[C(CN)_3]$:

Einwaagen : 2,55 g (5,0 mmol) $(C_5H_4CH_3)_3UCl$
 0,65 g (5,0 mmol) $K[C(CN)_3]$

Reaktionsbed. : $20^\circ C/36$ Std. und $80^\circ C/12$ Std.

Farbe : Gelbgrün

Ausbeute : 94 % bez. auf $(C_5H_4CH_3)_3UCl$

$C_{22}H_{21}N_3U$ (565)

Ber. : C 46,8 H 3,72 N 7,74 U 42,1 %

Gef. : C 45,3 H 3,54 N 6,31 U 42,9 %

c) $[(C_5H_5)_3U]_2[Ni(CN)_4]$:

Einwaagen : 1,37 g (2,92 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$
 0,34 g (1,40 mmol) $K_2[Ni(CN)_4]$
 (Molverh. 2 : 1)

Lösungsmittel : 200 ml THF bzw. DME

Reaktionsbed. : $80^{\circ}C/24$ Std. bzw. $100^{\circ}C/60$ Std.

Farbe : Grün

Ausbeute : 97,5 % bez. auf $(C_5H_5)_3UCl$

$C_{34}H_{30}N_4U_2Ni$ (998,7)

Ber. :	C 40,8	H 3,0	N 5,6	U 47,6	Ni 5,8 %
Gef. :	C 33,93	H 2,62	N 5,0	U 47,0	Ni 7,0 %

2. Darstellung von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ und seinen Folgeprodukten

Man setzt 2,94 g (5,75 mmol) sublimiertes $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit der äquimolaren Menge KSCN (0,56 g = 5,75 mmol) in 250 ml THF bei Raumtemperatur unter Rühren um. Schon nach fünf Minuten nimmt die anfangs braune Lösung eine grüne Farbe an. Nach 24 Std. filtriert man vorsichtig unter Stickstoffdruck von den unlöslichen Komponenten ab, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im HV.

Zur Reinigung wird das olivfarbene Rohprodukt über Nacht mit n-Pentan extrahiert. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Trocknen im HV dunkelbraune, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 46 % bez. auf $(C_5H_4CH_3)_3UCl$.

$C_{19}H_{21}NSU$ (533,48)

Ber. :	C 42,9	H 3,95	N 2,68	S 6,01	U 44,65 %
Gef. : ^{xx)}	C 42,83	H 3,97	N 2,7	S 6,03	U 44,3 %

Extrahiert man den verbliebenen Extraktionsrückstand mehrere Tage mit Diäthyläther, so kann man aus dem Filtrat ein grünes Kristallpulver isolieren (Produkt II).

Ausbeute: 32 % bez. auf $(C_5H_4CH_3)_3UCl$.

Gef. ^{**) :} C 20,5 H 3,18 N 6,1 % . Qual. : K .

Umsetzung von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ mit KSCN :

Beim Zusammenbringen von $(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)$ mit einem ca. doppelt molaren Überschuß an KSCN in THF erfolgt bereits nach wenigen Stunden ein deutlicher Farbumschlag. Die nunmehr grüne Lösung wird weitere zehn Minuten gerührt. Man filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet. Mehrmaliges Waschen mit n-Pentan und erneutes Trocknen liefert einen grünen, polykristallinen Komplex (Produkt III).

Gef. ^{**) :} C 30,54 H 3,12 N 7,18 S 13,15 % . Qual. : K .

Die gefundenen Werte sind allenfalls mit einem Komplex der Zusammensetzung $K[(C_5H_4CH_3)_2U(SCN)_3]$ (609,6) zu vereinbaren.

Ber. : C 29,56 H 2,31 N 6,89 S 15,78 % (zum Vergl. :

$K[(C_5H_4CH_3)_3U(SCN)_2]$ (630,2):

Ber. : C 38,2 H 3,33 N 4,45 S 10,1 %).

3. Darstellung von $(C_5H_4CH_3)_3U(n-C_4H_9)$

Zu einer frisch bereiteten und auf $-63^{\circ}C$ abgekühlten Lösung von 2,04 g (4 mmol) $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ in 100 ml THF pipettiert man unter Rühren 1,6 ml ($\hat{=}$ 0,269 g = 4,2 mmol) $Li(n-C_4H_9)$ [22 %ig in n-Heptan]. Nach 1 Std. läßt man die Temperatur der Reaktionsmischung unter weiterem Rühren langsam auf $0^{\circ}C$ ansteigen. Man filtriert von entstandenem

LiCl, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet bei 0°C im Ölpumpenvakuum. Zur Reinigung des rotbraunen, zähflüssig anfallenden Komplexes löst man nach MARKS et al.⁸⁹⁾ in Diäthyläther, filtriert und läßt den Komplex bei -20°C ausfallen. Trotz längerem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man hieraus jedoch kein kristallines Material.

Ausbeute: 92 % bez. auf $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$

Wegen des extrem pyrophoren Charakters und der Viskosität der Verbindung gelang es nicht, zufriedenstellende Analysen zu erhalten. Die im allgemeinen Teil beschriebenen spektroskopischen Befunde (MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR und NIR/VIS) lassen jedoch keinen Zweifel an der angegebenen Zusammensetzung und Reinheit⁺⁾ .

4. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{ThCl}$

Gemäß der Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$ ^{16, 40)} setzt man 2,78 g (7,44 mmol) ThCl_4 mit der stöchiometrischen Menge an $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ (3,06 g = 30 mmol) acht Stunden in siedendem Benzol (200 ml) um. Man filtriert von unlöslichen Komponenten, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet den beigefarbenen Rückstand zwei Stunden im Hochvakuum.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt drei Tage mit n-Pentan extrahiert. Anschließend kann das reinweiße Extraktionsprodukt der HV-Sublimation unterworfen werden (170°C bei 10^{-3} Torr⁺⁺⁾).

+) TSUTSUI et al.⁹³⁾ erwähnen sehr kurz, daß ihnen die Synthese einiger $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{U}$ -Alkylverbindungen gelungen sei. Weitere Einzelheiten werden jedoch - möglicherweise auf Grund der nicht-kristallinen Beschaffenheit dieser methylierten Systeme - nicht mitgeteilt.

++) $133,3 \cdot 10^{-3}$ Pa

Ausbeute: 40 % Extraktionsprodukt bez. auf ThCl_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ClTh}$ (504,5)

Ber. : C 43,0 H 4,18 Th 46,0 %

Gef. : C 43,6 H 4,29 Th 46,0 %

5. Darstellung der Verbindungen $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$

und $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$

- a) 7,9 g (20,8 mmol) UCl_4 rührt man fünf Tage lang bei Raumtemperatur mit 10,7 g (83,2 mmol) $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ in 350 ml THF. Mit zunehmender Grünfärbung der Lösung geht eine stetige Aufhellung der ungelösten Komponenten einher (KCl-Bildung). Nach Beendigung der Reaktion dekantiert man und filtriert von nicht umgesetztem $\text{UCl}_4/\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ sowie dem entstandenen KCl ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im HV erhält man dunkelgrüne, grobkristalline Nadeln. Zur Reinigung löst man erneut in THF und läßt unter n-Pentanzugabe bei -20°C langsam auskristallisieren. Nach dem Trocknen liegt ein hellgrünes Kristallpulver vor. Die Ausbeute beträgt über 90 %.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{Cl}_3\text{U}$ (506,5)

Ber. : C 19,0 H 1,58 N 8,3 %

Gef. ^{*)}: C 19,4 H 1,65 N 8,42 %

- b) Die Darstellung und Aufarbeitung von $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$ erfolgt analog wie die von $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$ mit dem einzigen Unterschied, daß die Reaktion statt bei Raumtemperatur bei der Temperatur des siedenden THF abläuft.

Einwaagen: 8,9 g (23,4 mmol) UCl_4
21,1 g (93,6 mmol) $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$

Reaktionsbed. : 80°C / 8 Tage

Farbe : Hellbraun

Ausbeute : 87 %

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6\text{Cl}_2\text{U}$ (552)

Ber. : C 26,1 H 1,45 N 15,2 %

Gef. ^{**) :} C 26,25 H 1,5 N 15,28 %

IV. Reaktionen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{UCl}$ mit

1. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in Wasser

- a) Nach der unter C/II beschriebenen Fällungsmethode werden 3,27 g (7 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ in 400 ml H_2O mit 0,82 g (2,5 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 50 ml H_2O umgesetzt. Der in Wasser teilweise lösliche rotbraune, kolloidale Niederschlag läßt sich durch THF-Zusatz (THF : H_2O = 1 : 1) quantitativ ausfällen. Man dekantiert und filtriert vorsichtig unter Stickstoffdruck und wäscht den auf der Fritte getrockneten Niederschlag mehrmals kurz mit Wasser. Nach dem Trocknen im HV erhält man mit ca. 60 % Ausbeute ein dunkelrotes, polykristallines Produkt.

Gef. ^{**) :} C 19,33 H 1,4 N 13,4 U 25,0 Fe 8,0 %.

Qual. : K .

- b) Umsetzung wie unter a).

Einwaagen: 7,5 g (16 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$
 2,02 g (4,8 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 (Molverh. ca. 4 : 1)

Farbe : Dunkelgrün

Ausbeute : 70 % bez. auf $(C_5H_5)_3UCl$

Gef. ^{xx}) : C 16,8 H 1,45 N 9,3 U 19,5 Fe 6,5 %.

Qual.: K.

c) Umsetzung nach der unter II. beschriebenen Fällungsmethode.

Der entstehende grüne Niederschlag läßt sich nicht unzersetzt isolieren.

Einwaagen: 3,28 g (7 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$
 1,52 g (6,95 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$
 (Molverh. 1 : 1)

1,64 g (3,5 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$
 1,52 g (6,95 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$
 (Molverh. ca. 1 : 2)

2. $Na[Mn(CO)_5]$, $Tl[Co(CO)_4]$ und K_2COT in organischen

Lösungsmitteln

- a) 0,468 g (1 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$ in 75 ml THF werden bei $-60^\circ C$ langsam zu einer Lösung von 0,3 g (1,4 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ in 75 ml THF getropft. Anschließend läßt man acht Tage bei $-10^\circ C$ rühren. Währenddessen findet allmählich der Farbumschlag statt (Bräunlichrot $\rightarrow$ Dunkelrot). Man dekantiert und filtriert vorsichtig bei $-10^\circ C$ unter N_2 -Druck von entstandenem $NaCl$ ab. Schon der Versuch, die dunkelrote Lösung durch Filtrieren im Vakuum vom $NaCl$ zu trennen bzw. das Ausfällen des entstandenen Produktes aus der THF-Lösung durch Zusatz von n-Pentan sind nicht ohne Zersetzung möglich. Beim Abziehen des Lösungsmittels THF bzw. mildem Trocknen des ausgefällten Produktes erhält man in der Kühlfalle $Mn_2(CO)_{10}$; im Schlenkrohr verbleibt ein braunes, polykristallines Produkt.

Die Reaktion von $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit "in situ" dargestelltem $Na[Mn(CO)_5]$ läuft analog ab. Eine Isolierung bzw. Reinigung des entstandenen Komplexes gelingt auch hier nicht.

Einwaagen : 1,46 g (2,86 mmol) $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ in 50 ml THF;
0,56 g (1,43 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ und 0,066 g
(2,86 mmol) Na in 6,6 g Hg in 50 ml THF.

Reaktionsbed. : -60, -10°C/8 Tage.

Gef. : C 31,24 H 1,71 %.

- b) Die Umsetzung von $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ mit $Tl[Co(CO)_4]$ in THF findet analog zu der unter a) beschriebenen Methode statt. Eine Reinigung bzw. Isolierung des entstandenen Komplexes gelingt wiederum nicht ohne Zersetzung.

Einwaagen : 1,021g (2 mmol) $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ in 50 ml THF;
0,751g (2 mmol) $Tl[Co(CO)_4]$ in 50 ml THF.

Reaktionsbed. : -60, -10°C/ 3 Tage.

Gef. : C 23,29 H 1,53 %.

- c) 0,149 g (3,8 mmol) Kaliumgranulat werden in 5 ml THF mit 0,23 ml ($\hat{=}$ 0,198 g = 1,9 mmol) COT bei -40°C solange gerührt, bis sämtliches Kalium verschwunden ist⁸⁶⁾. Nach Zugabe einer Lösung von 1,785 g (3,8 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$ in 50 ml THF erwärmt man langsam auf -30°C und läßt die Reaktionsmischung noch über Nacht weitererrühren. Mit zunehmender Farbvertiefung der dunkelrotbraunen Lösung beobachtet man eine entsprechende KCl-Bildung. Nach Beendigung der Reaktion dekantiert und filtriert man bei -30°C unter N_2 -Druck von KCl ab und entfernt bei -10°C das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Man wäscht das erhaltene Rohprodukt einmal mit kaltem Toluol und läßt in Äther bei -20°C auskristallisieren.

Ausbeute, C- und H-Analysen hängen offenbar von dem nicht kontrollierbaren Grad der unvermeidbaren COT-Abspaltung ab.

$C_{38}H_{38}U_2$ (970,8)

Ber. : C 47,0 H 3,92 %

Gef. : C 46,97 - 35,43 H 5,73 - 2,73 %

Die Sublimation bei $150^{\circ}C/10^{-4} +)$ Torr liefert unter vollständiger COT-Abgabe ein stabiles bronzefarbenes, uranhaltiges Produkt.

Gef. : C 54,2 H 4,5 %

V. Umsetzungen von UCl_4 mit $Na[Mn(CO)_5]$ und $Tl[Co(CO)_4]$

- a) Zur Umsetzung von UCl_4 mit $NaMn(CO)_5$ im Molverhältnis 1 : 4 wurde die Vorschrift von BRUCE et al.⁷¹⁾ entsprechend modifiziert.

Einwaagen : 1,9 g (5 mmol) UCl_4
 3,9 g (10 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$; 0,46 g
 (20 mmol) Na in 46 g Hg.

Lösungsmittel : 150 ml THF bzw. Aceton

Reaktionsbed. : $-20 - (-30^{\circ}C)$ / 36 Std.

Die Reinigung des roten Filtrats durch Ausfällen bei $-20^{\circ}C$ aus der THF- bzw. Aceton-Lösung durch Zugabe von n-Pentan und anschließender Extraktion, verläuft nicht ohne merkliche Zersetzungserscheinungen. Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt in der Kühl-

+) $133,3 \cdot 10^{-4}$ Pa.

falle gelbes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, im Schlenkrohr ein braunes Produkt.

- b) Bei der Umsetzung von UCl_4 mit $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (Molverhältnis 1 : 4) in THF verfährt man wie unter IV/2a.

Einwaagen : 0,38 mg (1 mmol) UCl_4
 1,5 mg (4 mmol) $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

Lösungsmittel : 100 ml THF

Reaktionsbed. : -30°C / 3 Tage

Zur Reinigung fällt man nach vorsichtigem Filtrieren unter N_2 -Druck das in THF mit dunkelroter Farbe gelöste Produkt durch Zusatz von n-Pentan bei 10°C aus. Durch vorsichtiges Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man neben $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ein rotbraunes Produkt. Ausbeute ca. 70 %.

$\text{C}_4\text{O}_4\text{UCo}_4$ (585,8)

Ber.:	C 20,8	H 0 %
Gef.:	C 21,92	H 0,95 %

D. ANHANG

Verbindung	Lösungsm.	mg/ml	Molarität
$(C_5H_5)_3UCl$	Toluol	8,75	0,019
Br	Toluol	9,5	0,019
	THF	18,4	0,036
J	THF	18,0	0,032
BH_4	Toluol	20,0	0,045
$C(CN)_3$ I	Aceton	5,5	0,01
$C_5H_4CH_3Na$	THF	51,0	0,5
$(C_5H_4CH_3)_3UF$	Toluol	35,0	0,071
Cl	"	37,0	0,073
Br	"	36,0	0,065
BH_4	"	34,0	0,069
n- C_4H_9	"	40,0	0,075
$C(CN)_3$ II	Aceton	26,0	0,05

Tab. 31 : Maximale Löslichkeiten verschiedener

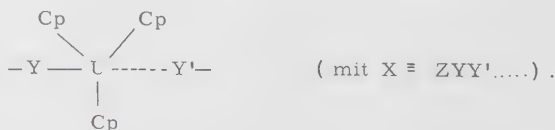
Cp_3UX -Komplexe ($Cp = C_5H_5$ bzw. $C_5H_4CH_3$).

E. ZUSAMMENFASSUNG

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die präparative Erschließung von Uran(IV)-Organylen der Klasse $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{U}]_m\text{X}_n$ mit einer größeren Koordinationszahl als vier am zentralen Uran-Ion. Bislang existierten praktisch nur relativ leicht flüchtige, einkernige Komplexe mit $m = n = 1$ und $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ von einheitlich quasi-tetraedrischem Molekülbau. Im Rahmen der Untersuchungen wurden dabei an dieser bekannten Verbindungs-klasse Cp_3UX die folgenden Modifizierungen vorgenommen:

- Wahl geeigneter Ligandensysteme X, wie
 Pseudohalogenid-Anionen: SCN^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$;
 Pseudohalogenometallat-Anionen: $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$
 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{q-}$ ($q = 3$ bzw. 4);
 Carbonylmetallatanionen: $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$; $n = 4$ bzw. 5)
 und rein organische Carbanionen: $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9^-$.
- Übergang von $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ nach $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$.
- Änderung der Konformation der Cp_3U -Einheit durch Wahl geeigneter Lösungsmittel.

Während mit $\text{X} = \text{SCN}^-$ ein einkerniger Komplex des bekannten Struktur-typs mit trigonal-pyramidaler Cp_3UX -Anordnung entsteht, wurden mit $\text{X} = \text{C}(\text{CN})_3^-$, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ und - in H_2O als Reaktionsmedium - auch mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ erstmals eindeutig polymere Systeme $[(\text{Cp}_3\text{U})_m\text{X}_n]_\infty$ ($m = 1$ bzw. 2 , $n = 1$) erhalten, in denen jeweils ein Ligand X mindestens zwei Cp_3U -Einheiten miteinander verknüpft. Allen diesen Polymerenstrukturen (vom "Insel"-, "Band"- bzw. "Netz"-Typ) gemeinsam ist das neuartige metallorganische Bauelement



Vor allem anhand der optischen (= NIR/VIS-) Spektren im Bereich der 5 f-5 f -Ligandenfeld-Übergänge des zentralen Uran(IV)-Ions sowie teilweise auch der ν -CN-Schwingungsspektren und detaillierter magnetochemischer Befunde lassen sich - vorerst empirische - Kriterien für bzw. gegen das Vorliegen einer streng trigonal-planaren Ausrichtung aller drei Cp-Ringnormalen (gemäß $Y \equiv Y'$, " Ψ -D_{3h}-Typ") aufstellen.

Die besonders symmetrische Ψ -D_{3h}-Anordnung ist mit Sicherheit in den zugleich ungewöhnlich stabilen Tricyanmethanid-Komplexen verwirklicht. Auf Grund der NIR/VIS -Spektren ist zu schließen, daß auch entsprechende einkernige Ψ -D_{3h}-Systeme [(trans-Y₂) U (IV) Cp₃]^q (z. B. mit Y = H₂O und q = +1 sowie mit Y = C(CN)₃⁻ und q = -1) existieren.

Während es mit X = [M(CN)₄]²⁻ (M = Ni, Pt) gelingt, optimal verknüpfte Polymere der Zusammensetzung [Cp₃U]₂ [M(CN)₄] mit Netzstruktur zu erhalten, bleibt mit X = [Fe(CN)₆]^{q-} (q = 3 bzw. 4) die Bildung der nunmehr erwarteten dreidimensional vernetzten Polymeren aus.

Mit X = [Cr(SCN)₄ (NH₃)₂]⁻ erhält man zunächst das Diaqua-System [Cp₃U(H₂O)₂] X, das möglicherweise als die erste rein isolierte Verbindung des bislang nur in wäßriger Lösung beobachteten [Cp₃U]⁺ - Aquokations zu betrachten ist. Das hieraus erhältliche, voll entwässerte Reineckeat -System ist indessen wieder als polymer (mit "Insel"- bzw. "Ketten"- Struktur) aufzufassen.

Mit X = [M(CO)_m]⁻ entstehen in organischer Phase tiefrot gefärbte, äußerst labile Addukte "Cp₃U · Mn(CO)_m", die wahrscheinlich zweikernig sind und leicht die reinen Metallcarbonyle M₂(CO)_{2m} (M = Co, Mn; m = 4 bzw. 5) abspalten. In Wasser bildet sich dagegen im Fall von M = Mn spontan ein nur in H₂O haltbarer, grüner Komplex, der wiederum als ein - äußerst labiles - Polymeres mit U.....O≡C - Mn - Brücken und/oder U-Mn- Bindungen zu verstehen ist.

Parallel hierzu durchgeführte Versuche der Umsetzung von UCl₄ mit

$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF bestätigten, daß die Substitution von Halogen durch $\text{M}(\text{CO})_m$ zwar jeweils sehr leicht erfolgt, die dabei gebildeten Komplexe sich aber unter Abgabe von Metallcarbonyl wiederum zersetzen. IR-spektroskopisch läßt sich die Bildung eines kurzlebigen, wahrscheinlich tetraedrisch gebauten Komplexes $\text{U}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ belegen. Mit $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ entstehen dagegen wiederum luftstabile Komplexe der Zusammensetzung $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_3 \cdot \text{THF}$ und $\text{U}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$.

Mit $\text{X} = \text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ konnte der gleichfalls recht labile Zweikernkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2\text{C}_8\text{H}_8$ dargestellt werden, in dem das C_8H_8 -Dianion erstmals zwei einzelne C-M- σ -Bindungen mit einem Nebengruppen-Element ausbildet.

Der Nachweis der Existenzfähigkeit der neuartigen Koordinationsform $[(\text{trans-Y}_2)\text{U}(\text{IV})\text{Cp}_3]^{+q}$ ($\psi\text{-D}_{3h}$) unter bestimmten Bedingungen führte zu der Annahme, daß ähnlich strukturierte Systeme auch bei Substitutionsreaktionen des Typs:



als mehr oder weniger stabile Zwischenstufen auftreten könnten. Ganz im Sinne dieser Erwartung ließ sich u. a. zeigen, daß der tiefbraune Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{USCN}$ mit KSCN in THF spontan eine grüne Lösung mit deutlich veränderten ^1H -NMR- und NIR/VIS-Spektren ausbildet, aus dem sich nach Zugabe von n-Pentan reversibel wieder die Ausgangsprodukte isolieren lassen. Das - sehr labile - grüne "Zwischenprodukt" enthält allerdings mit Sicherheit nicht drei stationär η^5 -koordinierte Cp- Liganden mit trigonal-eben ausgerichteten Ringnormalen.

Die Variation des Liganden Cp gemäß: $\text{C}_5\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ führte außer zur generellen Verbesserung der Löslichkeit auch zu bemerkenswerten massen- und kernresonanzspektroskopischen Befunden. So geben die methylierten Ringliganden der flüchtigen Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{MX}$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$) unter massenspektroskopischen Bedingungen besonders be-

reitwillig ein einzelnes H-Atom ab. Als Folge der hiermit ermöglichten H_2 - bzw. auch HX- Bildung tritt offenbar eine Ringerweiterung des Liganden $C_5H_4CH_3$ zum - weiterhin komplexgebundenen - Benzolsystem ein. Durch systematische Untersuchungen an verschiedenen Tris-(η -ethylcyclopentadienyl)-uran(IV)- Komplexen konnte so die Bildung verschiedener relativ langlebiger Fragmente mit einem an das 5f-Element koordinierten Benzol-Liganden belegt werden. Gleichfalls auf massenspektroskopischem Wege gelang im Fall des $(C_5H_4CH_3)_3USCN$ - erstmals bei Thiocyanatokomplexen der Actinoidenelemente - der Nachweis einer U-S- Verknüpfung.

Die NMR-Spektren zahlreicher ausreichend löslicher Cp_3UX - Systeme wurden systematisch unter Variation der Temperatur untersucht. Erstmals wurden dabei auch ^{13}C -NMR-Studien durchgeführt. Die isotropen 1H - und ^{13}C - Verschiebungen sowie auch die gefundenen 1H - ^{13}C - Kopplungsparameter sind mit kovalenten Metall-Ligand- Bindungsanteilen vereinbar. Die sehr charakteristischen, breit aufgefächerten 1H - und ^{13}C -NMR- Spektren der Mehrzahl aller $(C_5H_4CH_3)_3UX$ - Systeme läßt auf einen konformativ starren Molekülbau mit syn-ständigen Ring- CH_3 - und X-Gruppen schließen.

F. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) B. KANELLAKOPOULOS u. K.W. BAGNALL in: Lanthanides and Actinides , MTP Intern. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. I, Vol. 7, University Park Press, Baltimore 1972, S. 299.
- 2) H. GYSLING u. M. TSUTSUI, Adv. Organometal. Chem. 9, 361 (1970).
- 3) R.G. HAYES u. J.L. THOMAS, Organometal. Chem. Rev. A 7, 1 (1971).
- 4) T.J. MARKS, J. Organometal. Chem. 79, 181 (1974).
- 5) E. CERNIA u. A. MAZZEI, Inorg. Chim. Acta 10, 239 (1974).
- 6) T.J. MARKS, J. Organometal. Chem. 95, 301 (1975).
- 7) L.T. REYNOLDS u. G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 246 (1956).
- 8) C. WONG, T. YEN u. T. LEE, Acta Cryst. 18, 340 (1965).
- 9) R.R. RYAN, R.A. PENNEMAN u. B. KANELLAKOPOULOS, J. Amer. Chem. Soc. 97, 4258 (1975).
- 10) J.L. ATWOOD, C.F. HAINES, M. TSUTSUI u. A.E. GEBALA, Chem. Commun. 1973, 452.
- 11) G.W. HALSTEAD, E.C. BAKER u. K.N. RAYMOND, J. Amer. Chem. Soc. 97, 3049 (1975).
- 12) G. PEREGO, M. CESARI, F. FARINA u. G. LUGLI, Gazz. Chim. Ital. 105, 643 (1975).
- 13) J. LEONG, K.D. HODGSON u. K.N. RAYMOND, Inorg. Chem. 12, 1329 (1973).
- 14) J.H. BURNS, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3815 (1973); J. Organometal. Chem. 69, 225 (1974).

- 15) T.J. MARKS, W.J. KENNELLY, J.R. KOLB u. L.A. SHIMP,
Inorg. Chem. 11, 2540 (1972).
- 16) G.R. SIENEL, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1973.
- 17) E.O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10b, 665 (1955).
- 18) E.O. FISCHER u. K. ULM, Chem. Ber. 95, 692 (1962).
- 19) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, John Wiley and Sons, New York 1970, Kap. III.
- 20) Y. TAKEUCHI u. Y. SAITO, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 319
(1957).
- 21) J. FUJITA, K. NAKAMOTO u. M. KOBAYASHI, J. Amer. Chem.
Soc. 78, 3295 (1956).
- 22) P.C.H. MITCHELL u. R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. 1960,
1912.
- 23) M.A. BENNETT, R.J.H. CLARK u. A.D.J. GOODWIN,
Inorg. Chem. 6, 1625 (1967).
- 24) F. SEEL, A. HAUSER u. D. WESEMANN, Z. Anorg. Allg. Chem.
283, 351 (1956).
- 25) A.F. REID, D.E. SCAIFE u. P.C. WAILES, Spectrochim. Acta
20, 1257 (1964).
- 26) M.L. ANDERSON u. L.R. CRISLER, J. Organometal. Chem.
17, 345 (1969).
- 27) K.W. BAGNALL in: Lanthanides and Actinides, MTP Intern.
Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. I, Vol. 7, University Park Press,
Baltimore 1972, S. 139.
- 28) B. KANELLAKOPOULOS, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg
1972.
- 29) G.W. LANDGRAF, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.

- 30) E.J. MAIER, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1974.
- 31) C.G. KREITER, Dissertation, Univ. München 1964.
- 32) J.L. CALDERON, F.A. COTTON u. J. TAKATS, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3587 (1971).
- 33) H.H. WAGNER, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.
- 34) C. PECILE, Inorg. Chem. 5, 210 (1966).
- 35) J.L. BURMEISTER, Coord. Chem. Rev. 3, 225 (1968).
- 36) M.K. RASTOGI u. R.K. MULTANI, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1995 (1975).
- 37) J.L. BURMEISTER, E.A. DEARDORFF, A. JENSEN u. V.H. CHRISTIANSEN, Inorg. Chem. 9, 58 (1970).
- 38) R.G. PEARSON, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- 39) R. v. AMMON, R.D. FISCHER u. B. KANELAKOPULOS, Chem. Ber. 105, 45 (1972).
- 40) R.D. FISCHER u. G.R. SIENEL, Z. Anorg. Allg. Chem. 419, 126 (1976).
- 41) B. KANELAKOPULOS, E. DORNBERGER u. H. BILLICH, J. Organometal. Chem. 76, C 42 (1974).
- 42) J.H. ENEMARK u. R.H. HOLM, Inorg. Chem. 3, 1516 (1964).
- 43) H. SCHMIDTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1171 (1896); S. TROFIMENKO, E.L. LITTLE u. H.F. MOWER, J. Org. Chem. 27, 433 (1962).
- 44) C. BIONDI, M. BONAMICO, L. TORELLI u. A. VACIAGO, Chem. Commun. 1965, 191.
- 45) R.D. FISCHER u. E.J. MAIER, unveröffentl. Ergebnisse.
- 46) R.D. FISCHER, R. v. AMMON u. B. KANELAKOPULOS, J. Organometal. Chem. 25, 123 (1970).

- 47) H.P. FRITZ, Adv. Organometal. Chem. 1, 239 (1964).
- 48) F.A. MILLER u. W.K. BAER, Spectrochim. Acta 19, 73 (1963).
- 49) W. BECK, K. SCHORPP, C. OETKER, R. SCHLODDER u. H.S. SMEDAL, Chem. Ber. 106, 2144 (1973).
- 50) D. STROPE u. D.F. SHRIVER, Inorg. Chem. 13, 2652 (1974).
- 51) D.A. LONG, R.A.G. CARRINGTON u. R.B. GRAVENOR, Nature 196, 371 (1962).
- 52) R. v. AMMON, B. KANELLAKOPULOS, R.D. FISCHER u. P. LAUBEREAU, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 219 (1969).
- 53) R. v. AMMON, B. KANELLAKOPULOS u. R.D. FISCHER, Chem. Phys. Lett. 4, 553 (1970).
- 54) G.N. LA MAR, W. DEW. HORROCKS u. R.H. HOLM, NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York 1973 , Kp. 1 u. 13.
- 55) R.D. FISCHER u. A. SPIEGL, unveröffentl. Ergebnisse.
- 56) H. KÖHLER, L. NEEF, L. KORECZ u. K. BURGER, J. Organometal. Chem. 90, 159 (1975).
- 57) Y.M. CHOW, Inorg. Chem. 10, 1938 (1971).
- 58) W. BECK, R.E. NITZSCHMANN u. H.S. SMEDAL, J. Organometal. Chem. 8, 547 (1967).
- 59) K.W. BAGNALL u. J.L. BAPTISTA, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2283 (1970).
- 60) R.C.L. MOONEY, Acta Cryst. 2, 189 (1949).
- 61) E. STARITZKY, Analytic. Chem. 28, 1056 (1956).
- 62) F.A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1968, Kap. 29.

- 63) R.L. McCULLOUGH, L.H. JONES u. G.A. CROSBY,
Spectrochim. Acta 16, 929 (1960).
- 64) D.M. SWEENEY, I. NAKAGAWA, S.-I. MIZUSHIMA u.
J.V. QUAGLIANO, J. Amer. Chem. Soc. 78, 889 (1956).
- 65) J.H. RAYNER u. H.M. POWELL, J. Chem. Soc. 1952, 319.
- 66) J.B. AYERS u. W.H. WAGGONER, J. Inorg. Nucl. Chem.
33, 721 (1971).
- 67) I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOUCI, Spectrochim. Acta 18,
101 (1962).
- 68) A.T.T. HSIEH in: Transition Metals Part 2, Intern. Rev. Sci.
Inorg. Chem. Ser. II, Vol. 6, University Park Press, Baltimore
1975, S. 109.
- 69) A.E. CREASE u. P. LEGZDINS, J. Chem. Soc. Dalton Trans.
1973, 1501.
- 70) A.E. CREASE u. P. LEGZDINS, Chem. Commun. 1973, 775.
- 71) R.L. BENNETT, M.I. BRUCE u. F.G.A. STONE, J. Organo-
metal. Chem. 26, 355 (1971).
- 72) R.S. MARIANELLI u. M.T. DURNEY, J. Organometal. Chem.
32, C 41 (1971).
- 73) R.B. KING, persönl. Mitteilung.
- 74) W. HIEBER u. W. SCHROPP, Chem. Ber. 93, 455 (1960).
- 75) R. COUTTS u. P.C. WAILES, Austral. J. Chem. 20, 1579 (1967).
- 76) R. COLTON, C.J. COMMONS u. B.F. HOSKINS, Chem.
Commun. 1975, 363.
- 77) H. BEHRENS u. H. SCHAPER, J. Organometal. Chem.,
im Erscheinen.

- 78) P. BRAUNSTEIN u. J. DEHAND, J. Organometal. Chem. 88, C 24 (1975).
- 79) W. HIEBER, W. BECK u. G. BRAUN, Angew. Chem. 72, 795 (1960).
- 80) K. NOACK, Spectrochim. Acta 19, 1925 (1963).
- 81) R.E. DESSY, R.L. POHL u. R.B. KING, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).
- 82) M. BIGORGNE u. A. QUINTIN, Compt. Rend. 264, 2055 (1967).
- 83) D.J. PATMORE u. W.A.G. GRAHAM, Inorg. Chem. 7, 771 (1968).
- 84) A. SPIEGL, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1973.
- 85) J.D. JAMERSON, A.P. MASINO u. J. TAKATS, J. Organometal. Chem. 65, C 33 (1974).
- 86) H.P. FRITZ u. H. KELLER, Z. Naturforsch. 16b, 231 (1961).
- 87) H.O. VAN OVEN u. H.J. DE LIEFDE MEIJER, J. Organometal. Chem. 19, 373 (1969).
- 88) J. GOFFART, J. FUGER, B. GILBERT, B. KANELAKOPULOS u. G. DUYCKAERTS, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 403 (1972).
- 89) T.J. MARKS, A.M. SEYAM u. J.R. KOLB, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5529 (1973).
- 90) A. STREITWIESER, U. MÜLLER - WESTERHOFF, G. SONNICHSEN, F. MARES, D.G. MORRELL, K.O. HODGSON u. C.A. HARMON, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8644 (1973).
- 91) B. KANELAKOPULOS, E.O. FISCHER, E. DORNBERGER u. F. BAUMGÄRTNER, J. Organometal. Chem. 24, 507 (1970).
- 92) F. CALDERAZZO, persönl. Mitteilung; Pure Appl. Chem. 33, 453 (1973).

- 93) A.E. GEBALA u. M. TSUTSUI, J. Amer. Chem. Soc. 95, 91 (1973).
- 94) T.J. MARKS u. A.M. SEYAM, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6545 (1972).
- 95) G. BRANDI, M. BRUNNELLI, G. LUGLI u. A. MAZZEI, Inorg. Chim. Acta 7, 319 (1973).
- 96) J.R. KOLB, T.J. MARKS, A.M. SEYAM u. W.A. WACHTER, 166th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., Chicago 1973; Proc. Sixth Int. Conf. Organometal. Chem., Amherst Mass. 1973.
- 97) T.J. MARKS, persönl. Mitteilung.
- 98) B.E. MANN, Adv. Organometal. Chem. 12, 135 (1974); Tab. XV, S. 180.
- 99) J.L. PETERSEN u. L.F. DAHL, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6422 (1975).
- 100) M. TSUTSUI u. N. ELY, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3650 (1974).
- 101) G.L. TER HAAR u. M. DUBECK, Inorg. Chem. 3, 1648 (1964).
- 102) E. FUKUSHIMA u. S. LARSEN, unveröffentl. Ergebnisse.
- 103) J.D. JAMERSON u. J. TAKATS, J. Organometal. Chem. 78, C 23 (1974).
- 104) G.N. LA MAR, W. DEW. HORROCKS u. R.H. HOLM, NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York 1973, Kap. 6 / Tab. IV.
- 105) C.J. GROENENBOOM u. F. JELLINEK, J. Organometal. Chem. 80, 229 (1974).
- 106) F.H. KÖHLER u. G.-E. MATSUBAYASHI, J. Organometal. Chem. 96, 391 (1975).

- 107) M. MOLL, Dissertat., Univ. Erlangen-Nürnberg 1974.
- 108) H. GÜNTHER, Chem. in uns. Zeit 8, 84 (1974).
- 109) M.A. BALDWIN, F.W. Mc LAFFERTY u. D.M. JERINA, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6169 (1975).
- 110) J. MÜLLER u. P. GÖSER, J. Organometal. Chem. 12, 163 (1968); J. MÜLLER u. B. MERTSCHENK, J. Organometal. Chem. 34, 165 (1972).
- 111) H.T. VERKOUW u. H.O. VAN OVEN, J. Organometal. Chem. 59, 259 (1973); H.T. VERKOUW, M.E.E. VELDMAN, C.J. GROENENBOOM, H.O. VAN OVEN u. H.J. DE LIEFDE MEIJER, J. Organometal. Chem. 102, 49 (1975).
- 112) A. PFISTER, Dissertat., Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.
- 113) M. CESARI, U. PEDRETTI, A. ZAZZETTA, G. LUGLI u. W. MARCONI, Inorg. Chim. Acta 5, 439 (1971).
- 114) A.G. GASH, P.F. RODESILER u. E.L. AMMA, Inorg. Chem. 13, 2429 (1974).
- 115) J.L. PETERSEN, D.L. LICHTENBERGER, R.F. FENSKE u. L.F. DAHL, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6433 (1975).
- 116) T.J. MARKS u. J.R. KOLB, J. Amer. Chem. Soc. 97, 27 (1975).
- 117) G. -O. MÜLLER, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1966.
- 118) S.E. PEDERSEN, W.R. ROBINSON u. D.P. SCHUSSLER, J. Organometal. Chem. 43, C 44 (1972).

LEBENS LAUF

Günter Richard S i e n e l,

geboren am 5. Juli 1943 in Groß-Waltersdorf
als Sohn des Kaufmanns Richard Sienel
und seiner Ehefrau Hermine, geb. Rosensprung.
Seit dem 1. August 1972 verheiratet.

Schulbildung:

1949 - 1953	:	Volksschule in Günzburg
1953 - 1963	:	Oberrealschule in Günzburg
		Reifezeugnis vom 17. 7. 1963
1963 - 1965	:	Wehrdienst

Seit 1965 Studium der Chemie

an der Technischen Universität München (Diplom-Chemiker-
Vorprüfung am 8. Mai 1968), seit dem Wintersemester 1968/69
an der Universität Erlangen-Nürnberg. Diplom-Chemiker-
Hauptprüfung am 26. Februar 1973. Diplomarbeit von Mai 1972
bis Februar 1973 : "Zur Kenntnis neuer Methylcyclopentadienyl-
komplexe des Uran(IV). "

Ab 1. Juli 1972 studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-
Nürnberg.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197